ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

81. BAND, 3. HEFT
MIT 22 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. APRIL 1950)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1950

Mh. Chem.
QD1

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
27. IV., 11. V., 15. u. 29. VI., 12. u. 26. X., 9. u. 23. XI., 7. XII. 1950

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Pd. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (**A** 10-4-50 und A 17-3-38) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 2 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

81. Band / 3. Heft

Seite

Mark, H. Über die Reaktionsfähigkeit von Monomeren bei Mischpolymerisationen 281

Pantlitschko, M. und **H. Benger.** Die Konstitution des 4-Oxybenzthioxolons 293

Theimer, O. Das Ramanspektrum komplexer anorganischer Anionen in Salzpulvern 301

R. und **O. Theimer.** Das Ramanspektrum komplexer organischer Anionen in Salzpulvern 313

L. und **A. Kofler.** Zur Beurteilung der Reinheit des 4-Sulfonamido-2, 4-diaminoazobenzols (Prontosil, Rubazin) 321

Zigeuner, G. und **E. Ziegler.** (Bearbeitet mit **W. Schaden.** Elementaranalysen: **E. Wiesenberger.**) Über Kondensationsprodukte des 3,4-Dimethylphenols mit Formaldehyd 326

Veibel, Stig. Identifizierung von Carbonylverbindungen als Carboxyphenylhydrazone 330

Bischoff, F. Über die Zersetzlichkeit von Titan(III)-sulfat-Lösungen und deren Stabilisierung durch Eisen(II)-Ionen 333

Abel, E. Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodion 339

Abel, E. Über die sogenannte „Raschigsche Jod-Thiosulfat-Verbindung" 346

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Reaktionsfähigkeit von Monomeren bei Mischpolymerisationen.

Von

H. Mark, korr. M. d. Österr. Akad. d. Wiss.*

Institute of Polymer Research; Polytechnic Institute of Brooklyn; Brooklyn, N. Y.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

1. Einleitung.

Beim Studium der Mischpolymerisation machte man die Erfahrung, daß es gewisse Paare von Monomeren gibt, die miteinander glatt polymerisieren, und zwar so, daß die chemische Zusammensetzung des Polymeren stets gleich oder ähnlich der Zusammensetzung jener Monomerenmischung ist, aus welcher das Polymere hergestellt wurde. Anderseits wieder gibt es Paare, in welchen das eine Monomere eine starke Tendenz zeigt, für sich allein zu polymerisieren, wodurch im Anfang der Reaktion ein Produkt entsteht, welches dieses Monomere in großem Überschuß enthält. Dadurch verarmt die Monomerenmischung allmählich an dieser Komponente und im späteren Verlauf der Reaktion, bei höheren Umsetzungen (80 bis 90%), entsteht ein Mischpolymerisat, in dem das andere Monomere im Überschuß vorhanden ist. Es sieht so aus, als ob die Paare der ersten Art die Tendenz zeigen, *mit*einander zu polymerisieren, während die Paare der zweiten Art *aus*einander zu polymerisieren trachten. Dieses Bestreben ist mehr oder weniger deutlich ausgeprägt; es hängt von der Temperatur, vom Lösungsmittel usw. ab und ist offenbar auf die Existenz gewisser allgemeiner Regel über die Reaktionsfähigkeit ungesättigter organischer Verbindungen zurückzuführen, deren Kenntnis sowohl theoretisch als auch praktisch von erheblichem Interesse wäre. Es scheint nun, daß in den letzten Jahren durch die Arbeiten einer Reihe von Forschern, wie *Alfrey*, *Branson*, *Evans*, *Fordyee*, *Goldfinger*, *Lewis*, *Mayo*, *Price*, *Simha*, *Wall* und *Walling*, erhebliche Fortschritte in dem allgemeinen Verständnis der Mischpolymerisation wenigstens

* Ich bin Herrn Professor *L. Ebert* und Herrn Dozenten *W. J. Breitenbach* für ihre liebenswürdige Hilfe bei der Publikation dieser Arbeit zu größtem Danke verpflichtet.

auf einem Teilgebiet erzielt werden konnten, nämlich auf dem Gebiete der durch freie Radikale hervorgerufenen Polymerisation von Acryl-, Vinyl- und Vinylidenverbindungen.

1. Experimentelle Grundlagen für die Theorie der Mischpolymerisation.

Welche Experimente müssen angestellt werden, um die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen die beiden kopolymerisierenden Monomeren in das Polymere eintreten, zu bestimmen? Ein einfacher Weg zur Beantwortung dieser Frage ist folgender: Wir stellen eine Reihe von Mischungen der beiden Monomeren A und B her, etwa 90% A und 10% B, dann 80% A und 20% B usw., bis zur Mischung 10% A und 90% B. Es wird ein *kleiner* Prozentsatz jeder Mischung polymerisiert. Die Beschränkung auf kleine Umsätze ist wesentlich und soll bewirken, daß der Aufbau der gemischten Makromolekülen bei praktisch konstanter Zusammensetzung des Monomerengemisches erfolgt: wir führen also eine differentielle Mischpolymerisation bei konstantem Verhältnis A : B aus. Um eine bestimmte, niedrige Umsetzung — meistens zwischen 10 und 20% — zu erreichen, muß man natürlich die beiläufige Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion durch Versuche bereits festgestellt haben. Das Produkt, welches meist in der Monomerenmischung löslich ist, wird durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels gefällt, mehrmals gewaschen, nochmals in einem geeigneten Mittel gelöst, wiederum gefällt, gewaschen, getrocknet und endlich chemisch im Hinblick auf den relativen Gehalt an A und B analysiert. Diese Analyse ist bei einem Mischpolymerisat von Styrol und Acrylsäurenitril relativ einfach, da der Stickstoffgehalt des Polymeren alle nötigen Aufschlüsse gibt; in anderen Beispielen, wie Mipolam oder Igelit, kann man den Chlorgehalt zur Bestimmung der Anteile der beiden Monomeren in dem Polymeren benutzen. In einzelnen Fällen, wie Buna S oder Butylkautschuk, wo zwei Kohlenwasserstoffe als Komponenten erscheinen, ist die Analyse des Mischpolymerisats nicht ganz so einfach. Man muß hier entweder kompliziertere Methoden heranziehen, wie die Bestimmung zurückbleibender Doppelbindungen, oder man kann das Gemisch der verbleibenden Monomeren untersuchen und aus ihm einen Schluß auf die Zusammensetzung des Polymeren ziehen. Wenn man dann auf einem dieser Wege die Zusammensetzung der acht oder neun Mischpolymerisate ermittelt hat, die durch differentielle Kopolymerisation aus den verschiedenen Monomerenmischungen erhalten worden sind, konstruiert man ein Mischpolymerisationsdiagramm, indem man das gefundene Verhältnis $b/a + b$ der beiden Komponenten in der polymeren Phase über dem entsprechenden Verhältnis $B/A + B$ in der monomeren Phase aufträgt.

Der einfachste Fall ist offenbar der, daß die beiden Monomeren

sich völlig gleich verhalten; ihm entspricht im Polymerisationsdiagramm eine gerade Linie, die unter 45° von der linken unteren Ecke (A-Punkt) zur rechten oberen Ecke des Diagramms (B-Punkt) verläuft. Man hat diesen Fall als „ideale" Mischpolymerisation bezeichnet, weil er große Ähnlichkeit mit dem Verhalten einer idealen Lösung oder idealen Mischung aufweist: die Zusammensetzung des Polymeren ist über den ganzen Bereich gleich der Zusammensetzung der Monomerenmischung.

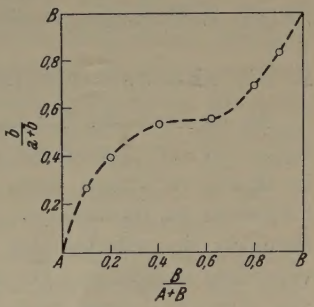


Abb. 1.

Ein anderer häufiger Fall ist in Abb. 1 veranschaulicht; er ist immer dann gegeben, wenn eine gewisse Tendenz der Monomeren besteht, von der Idealität abzuweichen, indem eine A-reiche Mischung eine schnellere Anlagerung von B zeigt, als es dem idealen Verhalten entspricht. Dies wird aber ausgeglichen durch die entsprechende Tendenz einer B-reichen Mischung, das Monomere A zu bevorzugen. Diese beiden sich gegenseitig kompensierenden Einflüsse führen zu der S-förmigen Gestalt der Mischpolymerisationskurve in Abb. 1, die im ganzen von der Idealität doch nur mäßig abweicht.

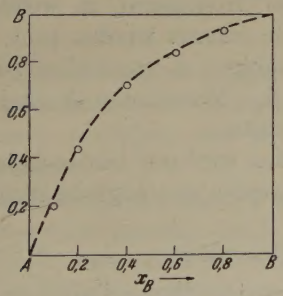


Abb. 2.

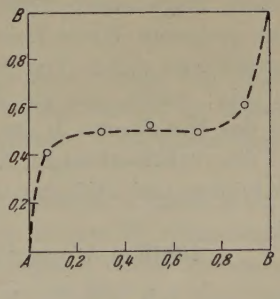


Abb. 3.

Anders steht es mit dem in Abb. 2 dargestellten Fall, in dem sowohl ein A- als auch ein B-reiches Gemisch die Eigenschaft hat, die Anlagerung des Monomeren B stark zu bevorzugen. Man erhält daher einen ausgeprägten, nach unten konkaven Bogen, der andeutet, daß die Zusammensetzung des Mischpolymerisats unter allen Umständen stark von der des Monomerengemisches abweicht; das Monomerenpaar zeigt eine ausgesprochene Tendenz, auseinander zu polymerisieren.

Schließlich sei noch Abb. 3 angefügt, welche den Fall darstellt, daß in jenem A-reichen Gemisch das Monomere B sehr stark bevorzugt wird, während umgekehrt ein B-reiches Gemisch die Anlagerung von A sehr

deutlich bevorzugt. Man erhält ein Mischpolymerisationsdiagramm, das eine übertriebene S-Form (vgl. Abb. 1) hat und eine ausgeprägt *regelmäßige Abwechslung* von A und B in der Makromolekel andeutet.

In den letzten Jahren sind eine große Zahl (etwa 100 bis 150) solcher Diagramme für die verschiedensten Monomerenpaare unter verschiedenartigen Bedingungen ermittelt worden.

2. Die phänomenologische Theorie der Mischpolymerisation.

Als im Laufe der Zeit immer mehr solche Diagramme bekannt wurden, regte sich naturgemäß der Wunsch, die Gesetzmäßigkeit, welche offenbar in ihnen verborgen liegt, zunächst einmal in Form einer Gleichung empirisch zu formulieren, um sie dann später als Folge der speziellen Struktur der miteinander reagierenden Monomeren auch zahlenmäßig verstehen zu können. Die ersten Schritte in dieser Richtung sind bereits vor etwa 10 Jahren von *Dostal*[1], *Norrish* und *Brockmann*[2] und von *Jenckel*[3] unternommen worden; die endgültige Aufstellung der Differentialgleichung für Mischpolymerisation erfolgte jedoch erst 1944, beinahe gleichzeitig und unabhängig durch *Alfrey* und *Goldfinger*[4], *Lewis* und *Mayo*[5], *Wall*[6] und *Simha* und *Branson*[7].

Zum Verständnis des Folgenden sei auf den wesentlichen Inhalt dieser Gleichung wenigstens ganz kurz eingegangen.

In einem reagierenden System zweier Monomerer, in welchem auf irgendeine geeignete Weise freie Radikale erzeugt worden sind, werden zwei verschiedene Arten von reaktionsfähigen Kettenenden zu unterscheiden sein; solche, die ein Radikal des Monomeren A und solche, die eines des Monomeren B am Ende besitzen.

Jedes der reaktionsfähigen Kettenenden wird mit beiden Monomeren reagieren können und wir haben daher im ganzen vier mögliche Wachstumsprozesse:

Radikal A· reagiert mit Molekül A ... k_{11},
„ A· „ „ „ B ... k_{12},
„ B· „ „ „ A ... k_{21} und
„ B· „ „ „ B ... k_{22}.

Die vier spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten k_{11}, k_{12}, k_{21} und k_{22} werden im allgemeinen verschieden sein und von den Substituenten in den beiden Monomeren abhängen. Fassen wir ein reaktionsfähiges

[1] Mh. Chem. **69**, 424 (1936).
[2] Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **171**, 147 (1939).
[3] Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 24 (1941).
[4] J. chem. Physics **12**, 205, 322 (1944).
[5] J. Amer. chem. Soc. **66**, 1594 (1944).
[6] J. Amer. chem. Soc. **66**, 2050 (1944).
[7] J. chem. Physics **12**, 253 (1941).

Kettenende ins Auge, das in einem bestimmten Moment von einem Radikal A· gebildet wird, so ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für den Eintritt von A oder B im nächsten Wachstumsprozeß durch k_{11}/k_{12} bestimmt. Wir wollen diese Größe hier in Übereinstimmung mit der gegenwärtig üblichen Nomenklatur mit r_1 bezeichnen[8]. Es ist ein Parameter, der offenbar von der Natur beider Monomeren abhängt, weil er eine Wechselwirkung, nämlich eine chemische Reaktion zwischen ihnen zum Ausdruck bringt. Eine völlig analoge Betrachtung gilt auch für die Anlagerung von A und B an solche Kettenenden, die von einem Radikal des Monomeren B, das heißt von B· gebildet werden. Die maßgebende Größe für das Verhältnis der Wachstumsreaktionen B· mit B bzw. B· mit A ist jetzt k_{22}/k_{21}; wir wollen sie mit r_2 bezeichnen.

Es sei hier bemerkt, daß die Einführung von nur vier spezifischen Wachstumsgeschwindigkeiten die Annahme in sich schließt, daß ausschließlich das *letzte* Glied einer wachsenden Kette, welches den Charakter eines freien Radikals besitzt, für die Anlagerungswahrscheinlichkeit des nächsten Monomeren maßgeblich ist. Es wäre denkbar, daß auch das vorletzte Glied noch einen merklichen Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit ausübt, daß also zum Beispiel ein Unterschied zwischen den beiden Konfigurationen

A—A· und

B—A·

besteht. Dieses etwas kompliziertere Verhalten wurde von *Simha* und *Branson* untersucht, ist aber hier nicht berücksichtigt, da bisher keine Experimente vorliegen, die zu einer solchen Unterscheidung Anlaß geben konnten.

Da die beiden Parameter r_1 und r_2 die relativen a priori Wahrscheinlichkeiten der Anlagerung von A bzw. B an A· bzw. B· völlig bestimmen, läßt sich mit ihrer Hilfe die relative Häufigkeit beider Monomeren im Mischpolymerisat berechnen; wir haben sie lediglich mit den jeweiligen Konzentrationen der Monomeren und der Radikale zu multiplizieren. In dieser Weise gelangt man zu der Beziehung

$$\frac{a}{b} = \frac{A}{B}\,\frac{r_1 A + B}{r_2 B + A}. \tag{1}$$

In dieser Gleichung bedeuten: a und b die Konzentrationen der beiden Komponenten im Mischpolymerisat, A und B die entsprechenden Konzentrationen in der Monomerenmischung, aus der das Polymere gewonnen wurde, und r_1 und r_2 die Verhältnisse der vier Wachstumsreaktionsgeschwindigkeiten k_{11}/k_{12} bzw. k_{22}/k_{21}.

[8] Vgl. *T. Alfrey, F. R. Mayo* und *F. T. Wall*, J. Polymer Sci. 1, 581 (1946).

3. Ein Versuch zur Rationalisierung des Verhaltens von Monomeren in der Mischpolymerisation.

Eine große Verbesserung unseres Verständnisses wäre offenbar dann möglich, wenn es gelänge, an Stelle der Wechselwirkungsparameter r_1 und r_2 andere Größen zu setzen, die nur von der Struktur eines der beiden reagierenden Monomeren abhängen und daher charakteristische Größen für ein individuelles Vinyl- oder Vinylidenderivat darstellen. Wir trachten ja im allgemeinen, in der organischen Chemie das Verhalten einer Substanz auf die Struktur ihrer Molekeln zurückzuführen und beschreiben diese Struktur durch charakteristische Größen, wie Polarisierbarkeit, Dipolmoment, Eigenfrequenzen usw. Es liegt daher nicht fern, auch hier nach Größen zu suchen, die für ein bestimmtes Monomere eigentümlich sind und aus denen sich die Wechselwirkungsgrößen r_1 und r_2 mit Hilfe einer geeigneten Beziehung aufbauen lassen. Bei der Auswahl der geeigneten Größen für den vorliegenden Zweck wird es sich empfehlen, die Bedeutung von r_1 und r_2 als von Verhältnissen von Reaktionsgeschwindigkeiten im Auge zu behalten und zunächst einmal die Natur von k_{11}, k_{12}, k_{22} und k_{21} näher zu analysieren. Im allgemeinen kann eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante geschrieben werden als

$$k = Z\,S \cdot e^{-E/RT} = F \cdot e^{-E/RT}. \qquad (2)$$

Hierin bedeutet Z den allgemeinen Ansatz für die Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Teilchen je ccm und sec bei gegebener Einheitskonzentration. *Alfrey* und *Price*[9] haben die sicherlich plausible und näherungsweise wahrscheinlich auch berechtigte Vereinfachung gemacht, Z als unabhängig von den Indizes der vier verschiedenen Wachstumsreaktionen anzusehen. Wir werden aber wahrscheinlich erwarten müssen, daß im Falle sehr großer Substituenten, wie für Vinylcarbazol oder Vinyldibenzofuran, diese Annäherung nicht mehr gilt. Der Faktor S in Gl. (2) bringt den Einfluß der sterischen Hinderung zur Geltung und kann in gewissen Fällen sehr kleine Werte (10^{-4} und kleiner) annehmen. Nun wird sicherlich bei den verschiedenen Wachstumsreaktionskonstanten k_{11}, k_{12}, k_{22} und k_{21} die Natur der Substituenten an der Doppelbindung einen merklichen Einfluß auf S ausüben, der von der speziellen Kombination der beiden Indizes abhängt. Auch hier haben *Alfrey* und *Price* eine vereinfachende und sicherlich nur annähernd gültige Annahme eingeführt, nämlich die, daß bei Mischpolymerisation von solchen Monomeren, die eine freie CH_2-Gruppe besitzen, die Natur der Substituenten von nicht allzu großem Einfluß auf die Anlagerung des nächsten Monomeren sein wird. Dies ist vor allem dann plausibel, wenn die Anordnung der Substituenten in der 1-3-Folge sich vollzieht, wie

[9] J. polymer. Sci. 2, 101 (1947).

dies von *Marvel* und anderen in vielen Fällen experimentell nachgewiesen worden ist.

Wir können dann die beiden Faktoren Z und S in Gl. (2) in einen Faktor F zusammenziehen, der von den speziellen Indizes 1 und 2 im wesentlichen nur wenig abhängt. Was nun die Aktivierungsenergie E anbelangt, so übt sie sicherlich den entscheidenden Einfluß auf den Zahlenwert der vier Wachstumskonstanten aus. E wird sich irgendwie zusammensetzen aus einem Beitrag p, der die Reaktionsfähigkeit des Radikals A· zum Ausdruck bringt, aus einem anderen Beitrag q_2, der die herannahende Molekel charakterisiert und schließlich im Sinne des in neuerer Zeit viel diskutierten Einflusses der elektrischen Induktion organischer Molekeln[10] von einem Beitrag, der das Produkt der wechselwirkenden *Ladungsgrößen* e_1 *und* e_2 enthält. Wir werden daher schreiben:

$$E_{12} = p_1 + q_2 + l_1 l_2/D, \tag{3}$$

$$k_{12} = F\, e^{-(p_1 + q_2 + l_1 l_2/D)/RT}.$$

D ist die effektive Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums. Um nun den Parameter r_1 zu erhalten, haben wir das Verhältnis der beiden Größen k_{11} und k_{12} zu bilden. Der Faktor F hebt sich dabei wegen der gemachten vereinfachenden Annahmen heraus, ebenso auch der Einfluß von p, da ja die beiden Größen k_{11} und k_{12} die Addition von A bzw. B an dasselbe Radikal A· beschreiben. Was übrig bleibt, ist

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = e^{-1/RT\,\cdot\,[(q_1 - q_2) + e_1 (l_1 - l_2)/D]}. \tag{4}$$

Wir wollen hier noch

$$e^{-q_1/RT} \text{ und } e^{-q_2/RT}$$

durch die Größe Q_1 bzw. Q_2 ersetzen, da der exponentielle Charakter dieser Faktoren in der weiteren Diskussion keine Rolle spielt und erhalten:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2}\, e^{-e_1 (e_1 - e_2)/RTD}. \tag{5}$$

Ziehen wir noch den Ausdruck $1/RTD$ im Exponenten in den Faktor F, so erhalten wir schließlich für r_1:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1 (e_1 - e_2)} \tag{6a}$$

und entsprechend für r_2:

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2 (e_1 - e_2)}. \tag{6b}$$

Wir wollen nochmals wiederholen, unter welchen vereinfachenden und sicherlich nicht ganz zutreffenden Bedingungen die beiden Beziehungen (6a) und (6b) Gültigkeit beanspruchen:

---

[10] Vgl. besonders *C. C. Price*, Reactions at the Double Bond. New York: Interscience Publishers. 1946.

a) Die zu vergleichenden Mischpolymerisationen sind bei nicht zu verschiedenen Temperaturen — sagen wir im Bereich zwischen 50° und 80° — ausgeführt und die Dielektrizitätskonstanten der Reaktionsmedien sind nicht zu verschieden; diese Einschränkungen erlauben das Unterdrücken der Faktoren RTD und des temperaturabhängigen Anteils von Z.

b) Die reagierenden Monomeren tragen Substituenten nur auf *einer* Seite der Doppelbindung; die Substituenten selbst sind weder zu groß noch zu schwer. Diese Bindungen ermöglichen das Wegheben der massenabhängigen Anteile von Z und der sterischen Faktoren S.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wollen wir die Theorie zunächst nur auf einfache Acryl-, Vinyl- und Vinylidenverbindungen anwenden und die beiden Reaktionen (6a) und (6b) etwas näher betrachten. Im Prinzip ist durch sie die früher erwähnte Unzulänglichkeit der phänomenologischen Theorie bereits behoben, denn es werden die beiden Parameter r_1 und r_2, die den Verlauf der Mischpolymerisation völlig bestimmen und die als Wechselwirkungsgrößen von beiden Indizes 1 und 2 abhängen, auf die vier neuen Kenngrößen e_1, Q_1 und e_2, Q_2 zurückgeführt, von denen je ein Paar für eines der beiden reagierenden Monomeren charakteristisch ist, von dem anderen Partner jedoch nicht mehr abhängt.

Es sei hier vorausgeschickt, daß umfangreiche Experimente zahlreicher Forscher[11] in der Tat zu dem Schlusse führen, daß die „Mischpolymerisierbarkeit" von Acryl-, Vinyl- und Vinylidenderivaten aus den strukturabhängigen Größen e und Q im Umweg über die Wechselwirkungsgrößen r_1 und r_2 mit ziemlich zufriedenstellender Genauigkeit berechnet werden kann. Bevor wir diese experimentellen Arbeiten besprechen, wollen wir uns aber noch zuerst der Frage zuwenden: Wie hängen eigentlich bei einem gegebenen Monomeren der e- und Q-Wert von der Natur des Substituenten ab? Offenbar hat die ganze bisherige Entwicklung und Gedankenführung nur dann theoretischen Sinn und praktische Bedeutung, wenn sich zwischen dem chemischen Charakter des oder der Substituenten, wie Cl, CH_3, CN, C_6H_3 usw., und dem e- bzw. Q-Wert des betreffenden Monomeren wenigstens angenähert gewisse einfache Beziehungen herstellen lassen.

4. Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten.

Fassen wir zunächst die e-Werte ins Auge. Der reaktionsfähige Bereich des Monomeren bei der Polymerisation ist naturgemäß die Doppel-

[11] Vgl. die Literaturübersicht sowie das ausführliche Buch von *T. Alfrey*, Copolymerization. New York: Interscience Publishers. 1950.

bindung und wir werden daher zu der Frage geführt: wie beeinflußt ein gegebener Substituent die Elektronenverteilung einer aliphatischen Doppelbindung? Wahrscheinlich wird man nicht sehr fehlgehen, wenn man antwortet: er beeinflußt sie im Prinzip *ähnlich*, wie er die Elektronenverteilung eines *aromatischen Ringes* beeinflußt. Läßt man diesen Schluß gelten, so werden wir auf wohlbekannte und experimentell gut begründete Gedankengänge geführt, die man für unseren Zweck etwa folgendermaßen zusammenfassen kann:

Es gibt Substituenten, wie CN, COOR oder NO_2, die dem Benzolring negative elektrische Ladungsdichte entziehen und ihm daher eine effektive positive Gesamtladung erteilen; wenn sie dasselbe auch mit der aliphatischen Doppelbindung tun, dann werden wir schließen, daß es gewisse Monomere gibt, deren reaktionsfähiger Bereich, nämlich die Doppelbindung, eine positive Überschußladung trägt. Ordnet man die wichtigsten Gruppen nach der Stärke dieses Effektes, so erhält man: CN, NO_2, COOR, Cl.

Demgemäß wären Nitroäthylen (das aber nicht stabil ist) und Acrylsäurenitril stark „positive" Monomere, Acrylsäureester wären mäßig „positiv", während Vinylidenchlorid und Vinylchlorid schwache positive Überschußladungen an der Doppelbindung tragen.

Es gibt auch Substituenten, wie OCH_3, NH_2, CH_3 oder C_6H_5, die an den Benzolring und demgemäß auch an eine aliphatische Doppelbindung negative Ladungsdichte abgeben und daher den reaktionsfähigen Bereich der betreffenden Monomeren negativ aufladen. Ordnet man diese Gruppen wieder nach dem Grade dieser Eigenschaft, so erhält man: $N(CH_3)_2$, OCH_3, C_6H_5, CH_3.

Man sieht daraus, daß p-Methoxystyrol, α-Methylstyrol und Styrol selbst als stark „negative" Monomere anzusprechen sind, während Butadien, Isopren, Vinylacetat und Vinylmethyläther mäßig negative Monomere darstellen.

Schließlich gibt es einzelne Substituenten, wie H, F, oder Kombinationen von Substituenten, wie CH_3 und Cl, C_6H_5 und CN, welche die Elektronenverteilung in der Molekel nicht erheblich ändern und daher die Doppelbindung im wesentlichen neutral belassen.

In erster Näherung können wir daher die verfügbaren Monomeren in drei Gruppen einteilen:

a) Positive, wie Vinylidencyanid, Fumarsäurenitril, Cyanacrylsäureester, Acrylsäurenitril, Acrylsäureester, Vinilydenchlorid, Vinylchlorid usw.

b) Neutrale, wie Äthylen, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Phenylacrylsäureester, p-Dichlorstyrol usw. und

c) negative, wie p-Methoxystyrol, α-Methylstyrol, Styrol, Isopren, Butadien, Vinylester, Vinyläther und Vinylketone.

Der physikalische Sinn des Exponentialfaktors in den Gl. (6a) und (6b)

ist nun offenbar einfach der: Nehmen wir an, daß das reaktionsfähige Kettenende A· in einem gegebenen Augenblick von dem Radikal eines positiven Monomeren, z. B. Acrylsäurenitril, gebildet wird und daß ein positives und ein negatives Monomere, sagen wir Acrylsäurenitril und Styrol, um dieses Radikal konkurrieren, dann wird im allgemeinen wegen der elektrischen Gesamtanziehung die Anlagerung des negativen Partners gegenüber jener des positiven Partners bevorzugt sein. In Gl. (6a) ist dies dadurch bewirkt, daß wegen der relativen Größe von e_1 und e_2 und wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens der Ausdruck

$$e^{-e_1(e_1-e_2)}$$

eine sehr kleine Größe ist. Dies bedeutet aber, daß k_{12} sehr groß ist gegen k_{11}, was eben die Bevorzugung der Reaktion $A\cdot + B \rightarrow AB$ gegenüber der Anlagerung $A\cdot + A \rightarrow AA$ beinhaltet.

Verhältnisse wie die eben geschilderten werden immer obwalten, wenn ein positives und ein negatives Monomere miteinander kopolymerisieren. Wegen des verschiedenen Vorzeichens wird die Tendenz dahingehen, ein mehr oder weniger regelmäßiges Abwechseln der beiden Partner in der Kette herbeizuführen.

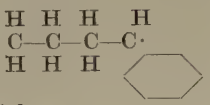
Wenn anderseits e_1 und e_2 gleich groß sind und gleiches Vorzeichen haben, sind die Exponentialfaktoren in den Ausdrücken für r_1 und r_2 gleich Eins und das Ergebnis der Mischpolymerisation wird im wesentlichen durch Q_1 nud Q_2 und nicht so sehr durch e_1 und e_2 bestimmt werden; wir wollen uns daher jetzt der Besprechung der Größe Q zuwenden. Sie ist im wesentlichen auch eine Exponentialfunktion, deren negativer Exponent jene Aktivierungsenergie darstellt, welche nötig ist, um die Anlagerung des ankommenden Monomeren an das Radikal am Kettenende zu bewirken. Diese Aktivierungsenergie wird sicherlich vom Substituenten an dem herankommenden Monomeren abhängen und die Frage ist wieder: Können wir von anderen Reaktionen in der organischen Chemie Anhaltspunkte über die Bedeutung von Q und seine Abhängigkeit von der Natur des Substituenten gewinnen? Die Substitutionsregeln an aromatischen Kernen werden zu diesem Zweck allerdings nicht geeignet sein, weil sie in den meisten Fällen nicht über freie Radikale, sondern wahrscheinlich eher über ionenartige Zwischenprodukte gehen. Es gibt aber genug neuere Untersuchungen über Reaktionen zwischen Radikalen und Molekeln, die reichliches und zum Teil auch sehr aufschlußreiches quantitatives Material über den Einfluß gewisser Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der beteiligten Partner enthalten[12].

Jenes Ergebnis, das für unsere Überlegungen von besonderer Wichtig-

[12] Vgl. den ausgezeichneten zusammenfassenden Artikel von *F. R. Mayo* und *Ch. Walling*, Chem. Reviews **21**, 351 (1940).

keit ist, kann kurz etwa so formuliert werden: Wenn eine organische Molekel mit einem freien Radikal so reagieren kann, daß als unmittelbares Reaktionsprodukt wieder ein freies Radikal entsteht, so ist die Reaktion immer dann begünstigt, wenn das entstehende Radikal stabiler ist als das ursprüngliche. Nehmen wir zum Beispiel ein Kettenende von der Struktur

wie es im Polyäthylen vorkommt, und fragen uns, ob die Anlagerung einer Styrolmolekel an ein solches Kettenende ein bevorzugter Vorgang sein wird oder nicht. Die Antwort lautet im Sinne der obigen Ausführungen: Wenn das neugebildete Radikal



stabiler ist als das ursprüngliche

dann wird die Anlagerung bevorzugt sein, das heißt, die Aktivierungswärme q wird klein und die Reaktionsfähigkeit Q des herankommenden Monomeren wird entsprechend groß sein. Auf diese Weise gelangen wir zu einem neuen Einteilungsprinzip der Monomere, je nachdem, ob sie nach vollzogener Anlagerung an die wachsende Kette ein stabiles Radikal bilden oder nicht. Im ersteren Falle sind sie durch einen hohen Wert der Größe Q charakterisiert, im letzteren Falle durch einen niedrigen. Zu der elektrischen Überschußladung der Doppelbindung, die positiven und negativen Sinn haben kann, tritt hier als zweiter Faktor die Stabilität der Radikale am wachsenden Kettenende, eine Größe, die sich nur in einem Sinne von kleinen zu großen Werten erstreckt.

So wie früher, erhebt sich auch jetzt wieder die Frage: Wie beeinflußt ein gegebener Substituent die „Reaktionsfähigkeit" eines Monomeren und damit den für dieses Monomere charakteristischen Q-Wert? Die Antwort lautet offenbar: Jene Substituenten, die für das entstehende Radikal eine starke Stabilisierung durch Resonanz bewirken, erteilen dem Monomeren einen hohen Q-Wert. Styrol und Acrylsäurenitril zum Beispiel haben hohe Q-Werte, weil die C_6H_5- und CN-Gruppe mehrere Strukturen annehmen können, die für das freie Elektron des Radikals Resonanzmöglichkeiten bieten und es daher stabilisieren. Anderseits haben Äthylen oder Vinylfluorid sehr niedrige Q-Werte, weil dem freien Radikal, das aus ihnen im Falle der Anlagerung an ein Kettenende gebildet wird, keine Stabilisierungsmöglichkeiten durch Resonanz zur Ver-

fügung stehen. Stellen wir wieder eine Liste wichtiger Monomere in der Reihe steigender Reaktionsfähigkeit (das heißt nach zunehmendem Q-Wert) auf, so erhalten wir: Äthylen, Vinylfluorid, Propylen, Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylsäureester, Acrylsäurenitril, Styrol, p-Nitrostyrol, Vinylnaphthalin, Phenylacrylsäurenitril usw.

Wir sehen somit, daß die beiden Größen e und Q in charakteristischer, aber durchaus *verschiedener* Weise von der Natur der Substituenten abhängen und daher ein zweifaches Einteilungsprinzip der Monomere ermöglichen. Die eine Größe — e — erstreckt sich in *zwei* Richtungen „plus" und „minus" und ordnet die Monomeren nach der Größe und dem Vorzeichen der Überschußladung am empfindlichen Bereich; die andere Größe — Q — erstreckt sich nur in *einer* Richtung und klassifiziert die Monomeren nach der Größe der Resonanzstabilisierung, die der Substituent dem freien Radikal gewährt.

Unter diesen Umständen ist es naheliegend, zur Gewinnung einer bequemen Übersicht eine e-Q-Ebene zu konstruieren und alle interessierenden Monomere in diese Ebene mit ihren e- und Q-Werten einzutragen. Eine recht ausführliche und kritische Überprüfung vieler Einzelfälle, die auch eine solche graphische Darstellung der e- und Q-Werte enthält, hat in der Tat ergeben[13], daß die meisten Vinyl- und Vinylidenverbindungen widerspruchsfrei in der e- Q-Ebene angeordnet werden können, so daß die chemische Zusammensetzung aller möglichen Paarungen mit recht zufriedenstellender Genauigkeit aus ihren Koordinaten vorausberechnet werden kann. Nur solche Monomere, die sehr große Substituenten tragen, wie Vinylcarbazol, Vinyldibenzofuran usw., fallen anscheinend aus diesem Schema heraus. —

[13] *C. C. Price*, J. Polymer Sci. **3**, 772 (1948).

Die Konstitution des 4-Oxybenzthioxolons.

(1. Mitteilung über schwefelhaltige cyclische Verbindungen.)

Von

M. Pantlitschko und H. Benger.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut und der II. medizinischen Klinik der Universität Wien.

(Eingelangt am 13. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Heterocyclische Verbindungen, die zugleich Sauerstoff und Schwefel als Ringglieder enthalten, sind bisher nur wenig untersucht worden. Derivate des Benzthioxols kann man auf einfache Weise durch Rhodanierung von Polyoxybenzolen erhalten, wobei die primär gebildeten Rhodanide eine Umlagerung in Thioxolderivate erfahren. *Machek*[1] konnte durch Einwirkung von freiem Rhodan auf Brenzkatechin wohl ein Dioxyrhodanbenzol erhalten, dagegen gelang es ihm mit dieser Methode nicht, andere Polyoxyverbindungen, wie Resorcin, Hydrochinon oder Phloroglucin, zu rhodanieren. Bei diesen Verbindungen hilft aber das „Kupfer-Rhodanid-Verfahren"[2], das eine in vielen Fällen geeignete Darstellungsmethode organischer Rhodanide ist, und auch unter Umständen die direkte Herstellung gewisser Umlagerungsprodukte, wie z. B. Disulfide oder Thiazole gestattet[2, 3]. Ein Patent der Firma Kalle & Co.[4] beschreibt die Umsetzung von Resorcin und Phloroglucin mit Cuprirhodanid, wobei sich die primär gebildeten Rhodanide in die „Iminothiocarbonate" umlagern, die beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure in der Wärme in die entsprechenden „Thiocarbonate" übergehen. Beim Behandeln des Resorcinthiocarbonats mit Alkali bildet sich nach der genannten Patentschrift das „Sulfid des 2,4-Dioxybenzols". *Kaufmann*[5] formuliert die Bildung des Thiocarbonats (richtig Oxybenzthioxolons) folgendermaßen:

---

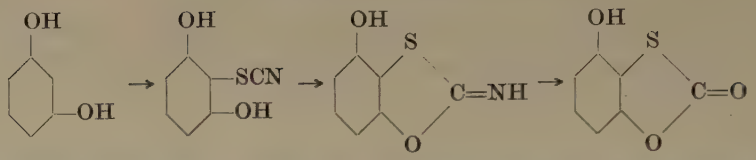
[1] *G. Machek*, Mh. Chem. **63**, 216 (1933).

[2] *H. P. Kaufmann* und *K. Küchler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 944 (1934).

[3] D. R. P. 579818; Chem. Zbl. **1933 II**, 3481.

[4] Franz. P. 852020; Chem. Zbl. **1940 II**, 1360.

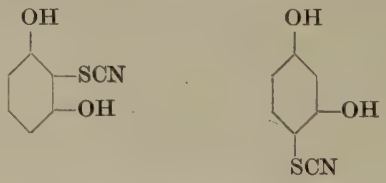
[5] *H. P. Kaufmann*, Z. angew. Chem. **54**, 168 (1941).



Die Aufspaltung des entstandenen 4-Oxybenzthioxolons mit Lauge kann nach dieser Formulierung aber nur zum Sulfid des 2,6-Dioxybenzols, dem 2-Thiopyrogallol, führen. In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, diese Frage eindeutig zu klären, sowie die Eigenschaften des 4-Oxybenzthioxolons näher zu untersuchen.

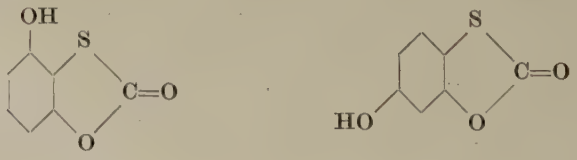
Zur Darstellung des Ausgangsmaterials folgten wir der oben genannten Patentschrift[4], nach der man in einfachster Weise und mit guter Ausbeute die gewünschte Verbindung erhält. Durch Behandeln mit Methyljodid und Silberoxyd läßt sich die Hydroxylgruppe veräthern, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid kann man sie acetylieren. Höher methylierte und acetylierte Derivate konnten in Übereinstimmung mit der Ringformel in keinem Falle erhalten werden. Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ist wegen der Labilität des Thioxolonringes gegen Lauge nicht anwendbar.

Theoretisch könnten durch Rhodanierung von Resorcin zwei Isomere erhalten werden, bei denen ein Ringschluß zu einem Thioxol möglich wäre.



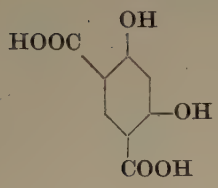
I II

Wir haben also bei unserer Verbindung zwischen folgenden Formeln zu entscheiden:

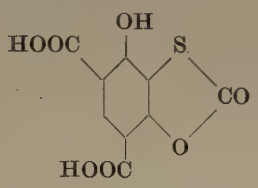


III IV

Zur Klärung dieser Frage gingen wir von der durch Druckcarboxylierung von Resorcin erhältlichen 4,6-Dioxyisophthalsäure (V) aus, die wir auf analoge Weise in die 4-Oxybenzthioxolon-5,7-dicarbonsäure (VI) überführen konnten.



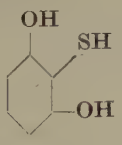
V



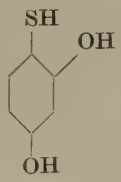
VI

Die Überführung der Dicarbonsäure nach *Schmidt*[6] in die entsprechende Diaminoverbindung, die wir durch Nitrierung und anschließende Reduktion aus Oxybenzthioxolon erhalten konnten (siehe unten), mißlang.

Bei der Hydrolyse mit Natronlauge wird der heterocyclische Ring unter Bildung von Natriumkarbonat und eines Dioxythiobenzols aufgespalten. Nach *Kaufmann*[7] wird durch Behandeln mit Phosgen in indifferenten Lösungsmitteln das ursprüngliche Thioxolon wieder gebildet. Wir konnten diese Angabe bestätigen. Es kommen also für das bei der alkalischen Hydrolyse entstehende Dioxythiobenzol nur Formel VII oder VIII in Frage.



VII



VIII

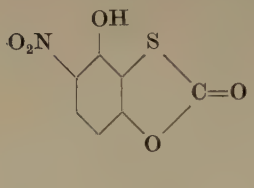
Kaufmann[7] entscheidet sich für Formel VII, ohne es allerdings zu beweisen. Dem gegenüber steht die Angabe der Patentschrift, die, ebenfalls ohne Beweis, feststellt, daß das Sulfid des 2,4-Dioxybenzols (VIII) entstehen soll. Wir suchten diese Frage auch aus dem Grund zu klären, da, falls die Annahme von *Kaufmann* zu Recht besteht, das bisher unbekannte 2-Thiopyrogallol (VII) bzw. dessen Derivate leicht zugänglich wären. Ein Austausch der Sulfhydrilgruppe gegen Hydroxyl durch Kochen mit wäßriger Chloressigsäure[8] oder Bromwasserstoffsäure[9] gelang nicht. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure sowie auch beim Behandeln mit *Raney*-Nickel erhält man Resorcin. Wir sahen uns daher genötigt, den Konstitutionsbeweis auf indirektem Wege zu führen.

Bei der Nitrierung des Oxybenzthioxolons kann man je nach den angewandten Bedingungen eine Mono- oder eine Dinitroverbindung erhalten. Unter der Annahme, daß Formel III zu Recht besteht, kämen

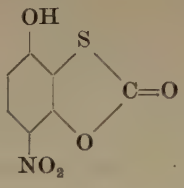
---

[6] D. R. P. 500435 (Knoll-A. G.); Chem. Zbl. **1932 I**, 1715.
[7] *H. P. Kaufmann* und *E. Weber*, Arch. Pharmaz. **267**, 211 (1929).
[8] *R. Hull* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1946**, 357.
[9] *F. H. S. Curd* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1946**, 370.

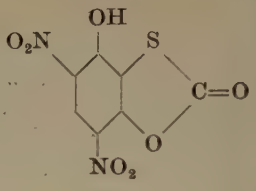
für das Mononitroderivat die Konstitutionen IX oder X in Frage, für die Dinitroverbindung nur XI.



IX

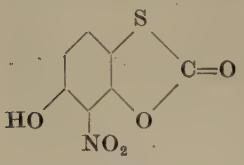


X

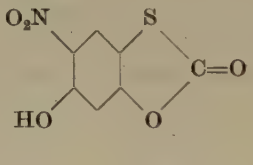


XI

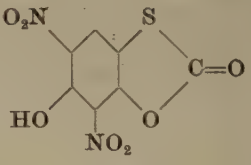
Sollte dem Oxybenzthioxolon Formel IV zukommen, so wären für die Mononitroverbindung die Formeln XII und XIII möglich, für die Dinitroverbindung nur XIV.



XII

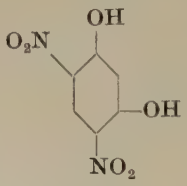


XIII

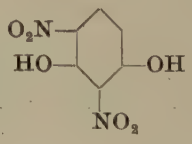


XIV

Durch Hydrolyse mit Lauge und anschließende Eliminierung der Sulfhydrilgruppe mit siedender Jodwasserstoffsäure müßte aus XI 4,6-Dinitroresorcin (XV), aus XIV 2,4-Dinitroresorcin (XVI) entstehen. Tatsächlich konnten wir auf diesem Wege 4,6-Dinitroresorcin isolieren und somit beweisen, daß bei der alkalischen Hydrolyse des Oxybenzthioxolons das 2-Thiopyrogallol entsteht.



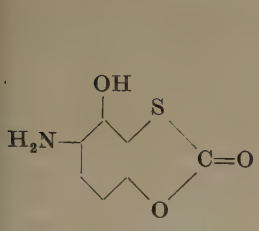
XV



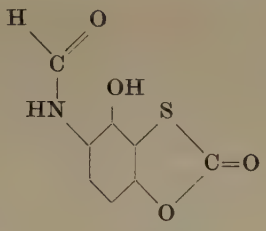
XVI

Von den beiden theoretisch möglichen isomeren Mononitroverbindungen konnten wir nur die der Formel IX isolieren. Der Beweis konnte auf folgendem Wege erbracht werden:

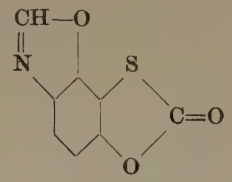
IX läßt sich entweder katalytisch oder auch mit Zinn und Salzsäure zum 5-Amino-4-oxy-benzthioxolon (XVII) reduzieren. Die daraus durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure erhältliche Formaminoverbindung (XVIII) geht beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von 1 Mol Wasser in das Oxazol (XIX) über.



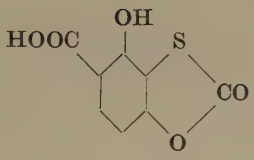
XVII



XVIII



XIX



XX

Bei der Umsetzung von β-Resorcylsäure mit Kupferrhodanid wurde eine Oxycarbonsäure des Benzthioxolons erhalten, der wir auf Grund der positiven Reaktion mit Eisenchlorid die Formel XX zusprechen. Der Versuch, die Carbonsäure durch einen Abbau nach *Schmidt*[6] in die Aminoverbindung XVII überzuführen, schlug allerdings fehl.

Die pharmakologische Prüfung der oben besprochenen Substanzen wird derzeit gemeinsam mit dem Pharmakologischen Institut der Universität Wien (Vorstand: Prof. Dr. *F. Brücke*) durchgeführt.

Experimenteller Teil.

4-Oxybenzthioxolon (III).

Wir folgen den Angaben der Patentschrift[4].

0,1 Mol Resorcin und 50 g krist. Kupfersulfat wurden in 250 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 31 g Ammonrhodanid in 50 ccm Wasser zugegeben. Nachdem der Niederschlag weiß geworden war, wurde abgesaugt und das Filtrat mit 50 ccm 1 m Natriumcarbonatlösung versetzt. Das ausgefallene 2-Imino-4-oxy-benzthioxolon wurde abgesaugt, in 400 ccm Salzsäure (1 : 2) gelöst, zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von etwas Tierkohle siedend heiß filtriert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden anschließend noch zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 82%, Schmp. 160°.

(Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.)

4-Methoxy-benzthioxolon.

2 g 4-Oxybenzthioxolon wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, 20 g Silberoxyd und 10 g Methyljodid zugegeben und 5 Stdn. geschüttelt. Nach Absaugen des Silberjodids und überschüssigen Silberoxyds und Abdestillieren des Alkohols im Vak. wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Farb-

loses Öl, kristallisiert beim Erkalten. Weiße Kristalle (aus Aceton-Wasser), von cumarinähnlichem Geruch. Schmp. 72°, $Sdp._{0,1}$ 105°.

Ber. OCH_3 17,0. Gef. OCH_3 16,76.

4-Acetoxybenzthioxolon.

2 g 4-Oxybenzthioxolon wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das überschüssige Anhydrid nach Zugabe von Wasser verkocht und das ausgefallene Acetylprodukt aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 87%. Weiße rhombische Kristalle. Schmp. 100°

Ber. CH_3CO 28,86. Gef. CH_3CO 28,79.

4,6-Dioxyisophthalsäure (V).

20 g Resorcin wurden mit 200 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat verrieben und im Autoklaven unter einem Druck von 70 Atm. CO_2 10 Stdn. auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Nach einmaligem Umfällen aus Natriumbicarbonatlösung war die Substanz rein weiß und frei von β-Resorcylsäure. Ausbeute 91%, Schmp. 312°.

4-Oxybenzthioxolon-5,7-dicarbonsäure (VI).

4 g (0,02 Mol) 4,6-Dioxyisophthalsäure wurden in der äquival. Menge Natronlauge gelöst, 10 g Kupfersulfat zugegeben und auf 70 ccm verdünnt. Anschließend wurde eine Lösung von 6 g Ammonrhodanid in 10 ccm Wasser zugesetzt und der entstandene Niederschlag, nachdem er eine weiße Farbe angenommen hatte, abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit 50 ccm Salzsäure ausgekocht, nach dem Erkalten abgesaugt und 2mal mit je 20 ccm 5%iger Natriumbicarbonatlösung ausgezogen. Die Säure wurde mit Salzsäure gefällt und in Äther aufgenommen. Ausbeute 23%.

Äquivalentgewicht: Ber. 128,0. Gef. 118,0.

2-Thiopyrogallol (VII).

5 g 4-Oxybenzthioxolon wurden unter Ausschluß von Luft in Stickstoffatmosphäre in 50 ccm 2 n Natronlauge gelöst. Nach 10 Min. wurde mit Salzsäure schwach kongosauer gemacht und das entstandene 2-Thiopyrogallol mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers erhält man das 2-Thiopyrogallol als schwach gelbliches Öl, das nach einiger Zeit zu einer gelblichen kristallinen Masse erstarrt. Durch Sublimation im Vak. kann die Substanz vollends gereinigt werden. Weiße Nadeln von merkaptanähnlichem Geruch. Schmp. 83 bis 84°. $Sdp._{0,1}$ 115 bis 118° unter schwacher Zersetzung.

Bei der Titration gegen Phenolphthalein wird ein Äquivalent Lauge verbraucht.

$C_6H_6O_2S$. Ber. C 50,7, H 4,23. Gef. C 50,93, H 4,31.

1 g Thiopyrogallol wurden in einer Mischung von 2 g Pyridin und 15 ccm Xylol gelöst. Unter anfänglicher Kühlung wurde 1 g Phosgen eingeleitet und die Mischung anschließend 1 Std. am Rückfluß gekocht. Das überschüssige Lösungsmittel wurde im Vak. abdestilliert und der Rückstand

aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es resultierten 0,16 g 4-Oxybenzthioxolon. Schmp. 160°.

0,5 g 2-Thiopyrogallol wurden mit 7 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,70) 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Es entwickelten sich reichliche Mengen H_2S unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die durch Jod dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung wurde bis zur Entfärbung mit einer 10%igen Lösung von Natriumthiosulfat behandelt, dann getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, aus Benzol umkristallisiert, war vollkommen schwefelfrei *(Lassaigne)*. Schmp. 111°, mit Resorcin keine Depression.

0,5 g Thiopyrogallol wurden in 20 ccm abs. Alkohol gelöst, zirka 0,2 g *Raney*-Nickel zugegeben und die Mischung 50 Min. gekocht. Nach Filtration wurde der Alkohol im Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 110,5 bis 111°, mit Resorcin keine Depression.

5-Nitro-4-oxy-benzthioxolon (IX).

2 g 4-Oxybenzthioxolon wurden in 50 ccm verd. Salpetersäure (1 : 3) unter schwachem Erwärmen gelöst. Der beim Erkalten ausgeschiedene Körper wurde 2mal aus verd. Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 180°, Sublimation bei 140 bis 145°. Ausbeute 52%.

Katalytische Reduktion: 150 mg wurden in 50 ccm abs. Alkohol gelöst und mit Platinmohr als Katalysator unter den üblichen Bedingungen hydriert.

Verbrauch 53,5 ccm H_2 (0°, 760 mm); ber. 52,7 ccm H_2 (0°, 760 mm).

5,7-Dinitro-4-oxy-benzthioxolon (XI).

2 g 4-Oxybenzthioxolon wurden mit 10 ccm Salpetersäure (d = 1,40) zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag 2mal aus wäßr. Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 105°. Ausbeute 75%.

Katalytische Reduktion: 100,8 mg wurden unter denselben Bedingungen wie oben mit Wasserstoff hydriert.

Verbrauch 52,6 ccm H_2 (0°, 760 mm); ber. 52,5 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Abbau zum 4,6-Dinitroresorcin (XV). 0,5 g 5,7-Dinitro-4-oxy-benzthioxolon wurden nach der alkalischen Verseifung mit Jodwasserstoffsäure wie bei Thiopyrogallol angegeben, entschwefelt.

Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmp. 232°[10], mit dem nach *Typke*[11] dargestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression.

5-Amino-4-oxy-benzthioxolon (XVII).

2 g 5-Nitro-4-oxy-benzthioxolon wurden mit Zinn und Salzsäure unter den üblichen Bedingungen reduziert. Nach Entzinnung mit H_2S und Eindampfen im Vak. erhält man das Hydrochlorid in weißen Nadeln. Schmp. 227° (Zers.).

$C_7H_5O_3NS \cdot HCl$. Ber. C 38,3, H 2,74, N 6,39. Gef. C 38,0, H 2,82, N 6,43.

---

[10] *A. Forster* und *W. Coulson*, J. chem. Soc. London **121**, 1988 (1922).

[11] *P. G. W. Typke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 552 (1883).

5-Formamino-4-oxy-benzthioxolon (XVIII).

2 g 5-Amino-4-oxy-benzthioxolon-hydrochlorid wurden mit der äquivalenten Menge trockenem Natriumformiat und 20 ccm wasserfreier Ameisensäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Stehen am Eis kristallisierte die gesuchte Verbindung, die durch Umkristallisieren aus Methanol und Wasser gereinigt wurde. Schmp. 245° (Zers.).

Erhitzt man diese Verbindung im Vak. von 0,005 mm auf 150°, so tritt unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Sublimation der Ringschluß zum Oxazolderivat (XIX) ein. Reinigung durch mehrmaliges Sublimieren. Schmp. 186°.

$C_8H_3O_3NS$. Ber. C 49,74, H 1,55, N 7,25. Gef. C 49,8, H 1,52, N 7,31.

4-Oxy-benzthioxolon-5-carbonsäure (XX).

7,7 g β-Resorcylsäure wurden in der äquival. Menge Natronlauge gelöst, 25 g Kupfersulfat in 125 ccm Wasser zugegeben und anschließend mit einer Lösung von 20 g Kaliumrhodanid in 25 ccm Wasser versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 4-Oxy-benzthioxolon-5,7-dicarbonsäure angegeben. Ausbeute 38%, Schmp. 260° (Zers.) (aus Alkohol).

Zusammenfassung.

Die von *Kaufmann* vorgeschlagene Konstitution des 4-Oxybenzthioxolons, das durch Rhodanierung von Resorcin nach dem Kupferrhodanidverfahren leicht zugänglich ist, konnte von uns sichergestellt werden. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, daß bei der alkalischen Hydrolyse des 4-Oxybenzthioxolons das bisher nicht bekannte 2-Thiopyrogallol mit guten Ausbeuten dargestellt werden kann.

Das Ramanspektrum komplexer anorganischer Anionen in Salzpulvern.

Von

O. Theimer.

296. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Einleitung.

Die Ramanspektren komplexer Anionen in Pulvern von wasserfreien und kristallwasserhaltigen Salzen wurden schon von verschiedenen Autoren untersucht[1–7]. Bereits die ersten Arbeiten ließen einen scheinbar regelmäßigen Einfluß der Kationen und des Kristallwassers auf die Eigenschwingungen des komplexen Anions erkennen. Das bis 1944 vorhandene Material reichte aber weder bezüglich seines Umfanges noch bezüglich seiner Genauigkeit aus, um aus den zum Teil recht geringfügigen Effekten eine allgemeine Gesetzmäßigkeit quantitativ abzuleiten und theoretisch zu deuten. Aus diesem Grund wurden in den vergangenen fünf Jahren im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz zahlreiche Salzspektren systematisch aufgenommen. Das unmittelbare Ziel dieser umfangreichen Arbeiten war es, im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten durch Variation der Kationen und des Kristallwassergehaltes einige möglichst komplette Serien von Salzen ein und desselben Anions unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen zu spektroskopieren.

---

[1] *H. Nisi*, Japan J. Physics **5**, 119 (1929); **6**, 1 (1930); **7**, 1 (1931).

[2] *P. Krishnamurti*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **5**, 1, 183, 633 (1930).

[3] *W. Gerlach*, Ann. Physik **5**, 196 (1930).

[4] *V. N. Thatte* und *A. N. Ganesan*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **8**, 341 (1934).

[5] *Th. G. Kujumzelis*, Z. Physik **109**, 586 (1938).

[6] *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Mh. Chem. **77**, 180 (1946).

[7] *R. Heerdt* und *J. Goubeau*, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 309 (1948).

Dieses Ziel konnte bei den Nitraten, Sulfaten und wasserfreien Aziden befriedigend, bei zahlreichen anderen Anionen nur unvollkommen erreicht werden. Eine vollständige Durchführung des Programmes wurde durch präparative Schwierigkeiten sowie durch die Unbeständigkeit und schlechte Spektroskopierbarkeit zahlreicher, für die Untersuchung vorgesehener Substanzen verhindert. Trotz dieser Lücken reichte das erarbeitete Material aus, den Kationeneinfluß auf das Anionenspektrum wasserfreier Salze quantitativ so weit zu erfassen, daß er einer theoretischen Behandlung zugänglich wurde. Desgleichen konnte ein Überblick über den Einfluß des Kristallwassers auf das Anionenspektrum gewonnen werden, welcher an Hand der bei den wasserfreien Salzen entwickelten Modellvorstellungen qualitativ verstanden werden kann.

Die experimentellen Untersuchungen wurden meist im Rahmen bisher unveröffentlichter Diplomarbeiten und Dissertationen von *Ruth Högler*, *H. Casotti* und *R.* und *O. Theimer* durchgeführt. Die Daten über wasserfreie Azide sind einer Arbeit von *Kahovec-Kohlrausch*[6] entnommen. Diese Institutsarbeiten wurden zum erstenmal von *K. W. F. Kohlrausch* auf der Tagung der Molekülspektroskopiker, Konstanz 1947, zusammenfassend mitgeteilt und theoretisch zu deuten versucht. Mittlerweile habe ich das experimentelle Material und die theoretischen Vorstellungen noch etwas erweitert und die Untersuchung des Ramanspektrums komplexer Anionen wenigstens vorläufig so weit abgeschlossen, daß die Ergebnisse einen ganz interessanten Einblick in die Bindungsverhältnisse bei Kristallen gewähren und veröffentlicht werden können.

Wegen des großen Umfanges des mitzuteilenden Stoffes kann die Veröffentlichung nur in einzelnen Abschnitten erfolgen. Geplant ist zunächst die vorliegende Mitteilung über die Ramanspektren anorganischer Anionen, anschließend eine weitere Mitteilung über die Ramanspektren organischer Anionen und zwei weitere Abhandlungen, die der theoretischen Aufklärung der beobachteten Effekte gewidmet sind. Über den Zusammenhang des Anionenspektrums mit der Struktur von Lösungen und über den Kationeneinfluß auf die Intensität des Anionenspektrums wurde schon in früheren Arbeiten berichtet[8,9].

2. Experimentelle Ergebnisse.

Die in Tabelle 1 angeführten Substanzen wurden mit wenigen Ausnahmen je zweimal immer mit den beiden gleichen Apparaturen aufgenommen, von denen die eine nach der Aufstrahlungsmethode mit Hg-e-Erregung und Vor- und Nachzerlegung arbeitet[10], die andere nach der Durchstrahlungsmethode

[8] *O. Theimer*, Acta physica Austriaca **1**, 384 (1947).
[9] *O. Theimer*, Proc. Indiana Acad. Sci. **28**, 506 (1948).
[10] *K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren. Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik IX/6.

Tabelle 1. Versuchsergebnisse.

Salz	H_2O	t	Ugd	Sp	
H 1) $LiCl$	1	48	s	m	3373 (7) 3470 (0)
H 2) $MgCl_2$	6	41	ms	m	3352 (5b) 3497 (4)
C, H 3) $MgCl_2KCl$	6	40	m	m	3258 ($^1/_2$) 3408 (10)
H 4) $MgCl_2NH_4Cl$	6	54	s	m	2812 (3)* 3042 (8b)* 3137 (6b)* 3416 (8b)
H 5) $CaCl_2$	6	30	s	m	3415 (5)
H 6) $SrCl_2$	6	38	m	m	3378 (1) 3433 (5)
H 7) $SrCl_2$	2	54	m	m	3254 (2b) 3434 (5) 3523 ($^1/_2$) 3632 (1)
H 8) $BaCl_2$	2	72	m	m	3294 (1d) 3335 (4b) 3540 (4)
H 9) $CdCl_2$	2	50	s	m	3477 (6)
H 10) $CdCl_2$	1	47	mst	m	3467 (7b)
H 11) $SnCl_2$	2	57	m	mst	3157 ± 150 (3) 3431 (5b) 3495 (8)
H 12) $AlCl_3$	6	57	m	m	3057 (4b) 3272 (2)
C 13) NaBr	2	47	s	st	3414 (8) 3523 (2)
H 14) $MgBr_2$	6	55	s	m	3371 (6) 3497 (4) 3675 (1?)
C 15) $SrBr_2$	6	24	st	m	3384 (0) 3437 (8)
C 16) $BaBr_2$	2	48	ms	m	3387 (8) 3431 (3b)
H 17) $CdBr_2$	4	62	ms	m	3141 (3b) 3254 (1?) 3456 (5) 3572 (7)
C 18) NaJ	2	83	s s	s s	3420 ($^1/_2$)
C 19) $Sr(OH)_2$	8	12	st	m	3295 (1) 3410 (1) 3488 (10)
C 20) $Ba(OH)_2$	8	48	m	s	3477 (2) 3516 ($^1/_2$)
C, H 21) Li_2SO_4	1	23	m	m	448 (1b) 495 (1b) 637 ($^1/_2$) **1012** (10) 1107 (2) 3439 (8b) 3595 (1)
C 22) Li_2SO_4	—	72	s	s	**1018** (2)
H 23) Na_2SO_4	10	63	s	m	**990** (7) 3368 (4) 3457 (4sb)
C 24) Na_2SO_4	7	48	m	st	**996** (6) 3424 (4sb)
C 25) Na_2SO_4	—	120	s	s	**998** (1)
C 26) $NaHSO_4$	1	34	m	st	877 (3) **1047** (6) 3459 (7)
T 27) $(NH_4)_2SO_4$	—	72	s, st	m	975 (4) 3098—3192 (2)
C 28) $BeSO_4$	4	36	m	m	504 (0) 610 (0) **999** (8) 1078 (1) 2869—2996 (2) 3091—3370 (4)
C 29) $BeSO_4$	2	70	s	s	**998** (4)
H 30) $MgSO_4$	7	56	s	m	**988** (7) 3179—3346 (2) 3393 bis 3506 (2)
C 31) $MgSO_4$	6	61	s	st	**989** (10) 1069 (1) 1146 (1) 3240 (3b) 3410 (6 sb)
C 32) $MgSO_4$	5	56	s	m	**1007** (5) 3242—3382 (2) 3462 (1)
C 33) $MgSO_4$	4	60	s	m	**1005** (6) 3287 (1) 3395 (5) 3553 (1)
C 34) $MgSO_4$	2	56	s	m	**1049** (3) 3207—3470 (1) 3611 ($^1/_2$)
C 35) $MgSO_4$	1	46	st	s	**1042** (3) 2805—3735 (kont.)
C 36) $MgSO_4$	—	80	st	s	**1029** (1)
H 37) $CaSO_4$	2	47	m	m	730 ($^1/_2$) 815 (1) **1009** (8) 1134 (4) 3393 (6) 3488 (7)
C 38) $CaSO_4$	$^1/_2$	94	s	s	**1015** (2) 3563 ($^1/_2$)

Salz	H_2O	t	Ugd	Sp	
C 39) $CaSO_4$	—	80	s	m	**1020** (6) 1134 (1)
H 40) $ZnSO_4$	7	9	s	m	**990** (7) 3292—3353 (1) 3407 (3
C 41) $ZnSO_4$	6	47	m	m	**990** (10) 3245 (3b) 3406 (4b)
C 42) $ZnSO_4$	1	72	m	s	619 (0) **1025**(4) 1094 (1)
C 43) $ZnSO_4$	—	60	m	s s	**1051** ($^1/_2$)
H 44) $CdSO_4$	$^8/_3$	22	m	m	**1009** (2) 1115 (5) 1161 (3) 3008 (3318 (4) 3412 (10) 3451 (7)
C 45) $CdSO_4$	1	72	s	s	**1007** (2)
C 46) $CdSO_4$	—	72	s	s	**1027** (3) 1064 (1)
T 47) $PbSO_4$	—	96	s	st	**983** (5)
H 48) $Al_2(SO_4)_3$	18	57	m	m	**994** (8) 2957 3528 (3. kont.)
H 49) $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3$ ...	24	7	s st	m	**989** (3) 3329 (8ssb) 3515 (2)
H 50) $(NH_4)_2SO_4Al_2(SO_4)_3$	24	8	st	m	**992** (4) 3134 (2b)* 3311 bis 337 —3436 (4)
H 51) $K_2SO_4MgSO_4$	6	63	s	ms	**989** (8) 1084 (1) 1128 ($^1{}_2$) 3181 bis 3373 (3)
C 52) $K_2SO_4MgSO_4$	—	72	s	s	716 (1) **1001** (1)
H 53) $(NH_4)_2SO_4MgSO_4$ ..	6	56	s	m	**988** (4) 1081 (0) 3079 (1b)* 3292 (2b) 3369 (2b)
H 54) $K_2SO_4MgSO_4$	2	16	s	m	**1004** (8) 1071 (0) 1134 (2) 3237 (3334 (2)
C 55) $(NH_4)_2SO_4ZnSO_4$ ..	6	47	s	m	452 (1) 502 (1) 615 ($^1{}_2$) **988** (1079 (0) 1270 (0) 2822 (0) 2918(0)3050—3145(2)*3239— —3399 (3)
C 56) $Na_2SO_4ZnSO_4$	4	60	m	m	**989** (5) 3361—3458 (2)
C 57) $Na_2SO_4ZnSO_4$	—	60	s	s	**1023** (1)
C 58) $K_2SO_4ZnSO_4$	6	60	m	st	**989** (6) 3182—3391 (4)
C 59) $K_2SO_4ZnSO_4$	—	55	s	s	**997** (2)
H, C 60) $Na_2S_2O_3$	5	40	m	st	306 ($^1{}_2$) 432 (1) 488 (1) 1021 (3 1122 (2) 1167 (2) 3280 ($^1/_2$ 3342 (1) 3398 (7) 3441 (8)
C 61) Na_2SO_3	7	24	m	m	3230—3409 (2) 3452 (5)
H 62) $(NH_4)_2SO_3$	1	67	mst	s	962 (4) 2831 (2b)* 3047 (2b 3345 (2b)
C 63) $LiNO_3$	3	42	s	st	**1061** (10) 1336 (2) 1417 (3 3377 (4) 3467 (2) 3541 (7)
C 64) $LiNO_3$	$^1/_2$	40	s	s st	240 (3) 735 (5) 1053 (4) **1068** (14 1383 (10) 3359 (1) 3468 ($^1/_2$ 3525 (6)
T 65) NH_4NO_3	—	72	s	st	**1050** (9) 1354 (0) 3132—3182 (1
H, C 66) $Mg(NO_3)_2$	6	40	m	st	**1063** (8) 1355 ($^1/_2$) 1428 (3 3252 (0) 3381—3456 (4 3561 (5)
C 67) $Mg(NO_3)_2$	2	68	s	m	**1064** (8) 1362 (1) 1431 (2 3247 ($^1/_2$) 3367—3476 (3 3573 (3)
C 68) $Mg(NO_3)_2$	—	96	s	s	**1106** (2)

Salz	H_2O	t	Ugd	Sp	
H 69) $Ca(NO_3)_2$	4	38	m	m	**1052** (2) 1353 (4) 1422 (3) 3489 (4 sb)
C 70) $Ca(NO_3)_2$	—	68	m	m	742 (1) 807 (2) **1070** (b)
C 71) $Sr(NO_3)_2$	4	47	s	m	**1058** (10) 1363 (2) 1432 (2) 3271—3409 (2) 3501 (2)
C 72) $Zn(NO_3)_2$	6	24	st	m	**1051** (7) 1333 (3) 1466 (3) 3242 (1) 3390 (3b) 3515 (0)
C 73) $Zn(NO_3)_2$	—	60	s	m	**1013** (1) 1232 ($^1/_2$)? 1322 ($^1/_2$)?
H 74) $Cd(NO_3)_2$	4	36	m	mst	**1054** (10) 1357 (2) 1435 (3) 3276—3498 (6ssb)—3562
C 75) $Cd(NO_3)_2$	—	60	s	m	**1073** (6) 1379 ($^1/_2$) 1403 ($^1/_2$)
T 76) $Pb(NO_3)_2$	—	96	s	st	731 (0) 800 (2) **1048** (10)
H 77) $Al(NO_3)_3$	9	8	m	m	**1056** (12) 1382 ($^1/_2$) 1420 ($^1/_2$) 2973—3384 (2)—3471 3554 (2)
C 78) $Al(NO_3)_3$	—	51	s	s	**1054** (4)
T 79) Li_2CO_3	—	96	s	m	**1092** (2)
H 80) $(NH_4)_2CO_3$	1?	54	st	m	**1047** (9) 1257 (5) 1387 (2) 2124(0)* 2537($^1/_2$b)* 2842(3b)* 3070 (6b)*
H 81) Na_2CO_3	10	6	s st	s	**1075** (6) 3232 (2) 3380 (2) 3552 (2)
T 82) Na_2CO_3	7	48	s	s	**1074** (1) 2932 (1)
T 83) Na_2CO_3	2	72	s	st	**1074** (8) 1207 (0) 1395 (0) 2965 bis 3435 (1)
C 84) Na_2CO_3	1	48	s	s	**1072** (4) 2932—3418—4017 (kont.)
C 85) Na_2CO_3	—	48	m	m	**1084** (10) 1410 (2)
H 86) K_2CO_3	$^3/_2$	58	m	m	**1064** (8) 3157 (2b)
C 87) K_2CO_3	—	72	s	s	**1068** (2)
T 88) $CaCO_3$	—	4	m	m	**1083** (3) 1125 (1) 1209 (2) 1320 (2)
T 89) $CdCO_3$	—	96	s	s	**1087** (2)
T 90) $PbCO_3$	—	96	s	m	**1055** (4) 1384 (1)
C 91) $Ba(NO_2)_2$	1	73	m	s	1238 (0) **1331** (7) 3370 (1) 3498 (2)
C 92) Na_3AsO_4	12	48	s	m	463 (1) 508 (1) 792 (3) 818 (2) 3330 (3b) 3623 (2)
H, C 93) Na_2HAsO_4	7	48	m	m	724 ($^1/_2$) 846 (5) 2599 (0) 3242 (3b) 3431 (6) 3457 (2)
C 94) NaH_2AsO_4	2	62	st	m	792 (6) 916 (4) 2824 (0?) 3264 (4) 3447 (3)
H 95) $(NH_4)_3PO_4$	3	48	m	m	**943** (6) 1485 (1) 1986 (1) 2240 (1)* 2768 (4b)* 2862 ($^3/_2$)* 3037 (6sb)* 3387 (1)
H 96) Na_3PO_4	12	47	s	s	3228—3483 (3) 3642 (2)
C 97) Na_3PO_4	7	48	m	s	3549 (4)
H 98) Na_2HPO_4	12	48	m	ms	859 ($^1/_2$) **981** (4) 3243—3441 (4)
C 99) Na_2HPO_4	2	58	st	st	**990** (3) 3284 (3) 3385 (4) 3441 (4) 3563 (6)
H 100) NH_4NaHPO_4	4	42	s st	m	**991** (4) 2690 (0)* 2902 (1) 3078 (3)* 3261 (3) 3406 (3)

Salz	H_2O	t	Ugd	Sp	
H 101) $MgHPO_4$	3	18	m	s	**989** (2) 3264 (3) 3364 (1) 3466 (
H 102) $CaHPO_4$	2	62	mst	s	**987** (1) 3466 (1)
H 103) NaH_2PO_4	1	47	s	m	**919** (6) 950 (3) **995** (4) 2675 b 2895 ($^1/_2$) 3299 (2b) 3420 (2 3571 (3)
C 104) KH_2PO_4	—	48	m	m	**921** (4) 1545 ($^1/_2$?)
H 105) $Ca(H_2PO_4)_2$	1	72	m	m	**915** (7) 958 (0?) 1020 (3) 1113 (3006—3216 (4) 3455 (6)
H 106) $Na_2P_2O_7$	10	24	s	m	1025 (7) 1119 (1) 3251 (5b) 3429 (5b)
C 107) $Ba(ClO_3)_2$	1	80	m	s	500 ($^1/_2$) **940** (3) 982 (1) 11[illegible]9 (^{1}
C 108) $Pb(ClO_3)_2$	1	39	m	s	**942** (3) 983 (1) 1051 (1)
C 109) $Mg(BrO_3)_2$	6	72	s	s	525 (1) **798** (2) 986 (2) 3184 b 3312 (2) 3441 (2)
C 110) $Ca(BrO_3)_2$	1	80	s	m	519 (1) **788** (6) 832 (6) 3460 (3518 (1)
C 111) $Sr(BrO_3)_2$	1	72	s	m	**791** (4) 854 (3) 3402 (3) 3439 (
C 112) $Ba(BrO_3)_2$	1	40	s	st	**787** (7) 823 (7) 3451 (4) 3492 (
C 113) $Zn(BrO_3)_2$	6	58	m	s	**794** (2) 3278 (1)
C 114) $Pb(BrO_3)_2$	1	38	s	s st	**762** (7) 801 (13) 3367 (5b)
C 115) $Sr(JO_3)_2$	1	60	s	m	**765** (6) 825 (4)
H 116) $K_2J_2O_9$	9	59	s	m	624 (2) 717 (3) 761 (4) 791 (3381 (3) 3460 (4)
H 117) $Na_2B_4O_7$	10	56	m	m	3158 (1) + 3309 (1) + 3426 (5) + 3572 (4)
H 118) $Na(CH_3CO_2)$	3	24	ms	mst	**932** (6) 1106 ($^1/_2$) 1351 (1415 (6) 2930 (8)* 3001 (1 3173 (1) 3291 (1) 3416 (7)
H 119) $Mg(CH_3CO_2)_2$	4	31	st	m	874 ($^1/_2$?) **948** (3) 1351 (3) 1436 (2929 (8)* 2984 ($^1/_2$)* 3015 ($^1/_2$ 3514 (3)
H 120) $Ca(CH_3CO_2)_2$	1	32	s	s	**951** (3) 1343 ($^1/_2$) 1417 (4) 1467 (2928 (8)* 3011 (2)*
H 121) $Ba(CH_3CO_2)_2$	1	34	st	s	664 ($^1/_2$) **935** (4) 1337 ($^1/_2$) 1424 (2 2922 (5)* 2992 ($^1/_2$)* 3413 (^{1}
H 122) $Zn(CH_3CO_2)_2$	2	30	m	m	**955** (6) 1348 (1) 1444 (4) 2713 (0? 2932 (8)* 3033 (2)*
H 123) $Cd(CH_3CO_2)_2$	2	31	s	m	680 (1) **952** (6) 1345 (2) 1417 (1443 (6) 2674 (0)* 2856 (0 2932 (10)* 3211 ($^1/_2$) 3336 (3505 (0)
H 124) $Pb(CH_3CO_2)_2$	3	47	ms	mst	662 (3) **938** (6) + **955** (3) 1072 (^{1} 1349 (8) 1423 (10) 1455 (1538 (3) 2034 (2)* 2688 (2 2843 (3)* 2928 (14)* 2475 (9) + 3002 (9)* 3117 (8) 3358 (

Salz	H_2O	t	Ugd	Sp	
125) $(NH_4)_2C_2O_4$	1	77	m	st	900 (2) 1317 (2) 1445 (6) 1475 (3) 2871 ± 33 (5b)* 3027 ± 51 (6b)* 3245 (3)
126) $K_2C_2O_4$	1	66	m	m	879 (4) 1345 (1) 1447 (7) 1600 (3) 2885 (1) 3238 (3b) 3401 ($^3/_2$b)
127) $NH_4HC_2O_4$	$^1/_2$	70	m	m	881 (4) 1138 (1) 1230 (3) 1395 (8) 1460 (8) 1920 (0?) 2829 (3b)* 2870 ($^1/_2$)* 3049 (8b)* 3168 (8b) 3288 (6) 3392 (6)
128) LiN_3	—	50	m	st	1277 (0) **1368,7** (7)
129) NaN_3	—	48	m	m	1267 (00) **1358,4** (6)
130) KN_3	—	52	m	st	1273 (3) **1343,6** (9)
131) RbN_3	—	54	m	m	1271 (1) **1338,8** (4)
132) CsN_3	—	56	m	m	1267 (0) **1328,6** (3)
133) $ZnOHN_3$	—	96	m	s	603 (1) 678 ($^1/_2$?) 1269 (0) **1334,0** (2) 3558 (00?)
134) $Ca(N_3)_2$	—	56	m	s	592 ($^1/_2$) 1267 (0) **1380,5** (3)
135) $Sr(N_3)_2$	—	46	m	st	507 (1) 1273 (1)? **1372,7** (10)
136) $Ba(N_3)_2$	—	54	m	s	795 (0) 1278 (00) **1354,4** (3)
137) $Pb(N_3)_2$	—	46	m	m	628 ($^1/_2$) 1254 (0)? **1350,6** (12) 2006 ($^1/_2$).

Die CH- und NH-Frequenzen sind mit Sternchen bezeichnet.

mit Hg-k-Erregung und flüssigen Komplementärfiltern. Sämtliche Spektren wurden von drei verschiedenen Bearbeitern unabhängig gemessen, so daß der Meßfehler bei allen scharfen Linien, deren Intensität größer als $^1/_2$ angegeben ist, höchstens ± 3 cm^{-1} beträgt. Die für die Aufnahmen verwendeten Salze sind teils Präparate von Merck, Schering-Kahlbaum und de Haën, teils wurden sie nach Vorschriften aus dem „Neuen Gmelin" hergestellt. Der Wassergehalt wurde in allen Fällen sorgfältig bestimmt, so daß die Identität der untersuchten, in chemisch-präparativer Hinsicht meist harmlosen Salze, praktisch sichergestellt war.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tabelle 1 angeführt. Sie enthält: Am Zeilenanfang den Bearbeiter (H ... *Högler*, C ... *Casotti*, K ... *Kahovec*, T ... *Theimer*) und die fortlaufende Nummer; dann die Substanzformel und die Angabe des Wassergehaltes, also z. B. H 1) $LiCl \cdot 1H_2O$. Hierauf Expositionszeit t in Stunden und Angaben über den kontinuierlichen Untergrund (Ugd) und das Ramanspektrum (Sp), wobei s ... schwach, m ... mittel, st ... stark bedeutet. Schließlich die gemessenen Frequenzwerte; bei ihnen sind die Frequenzen der totalsymmetrischen Anionenschwingungen fettgedruckt[11]. Die Tabelle enthält auch die Frequenzen des Kristallwassers, und zwar nicht nur von den Salzhydraten mit komplexen Anionen, sondern auch von den Hydraten der Halogene; sie kann daher auch als Grundlage für eine Diskussion des Kristallwasserspektrums dienen. Von dieser Möglichkeit wird jedoch hier zunächst kein Gebrauch gemacht.

[11] Bezüglich der Normalschwingungen der hier untersuchten Anionen und der Zuordnung der Ramanlinien siehe *K. W. F. Kohlrausch*[10].

3. Diskussion der Ergebnisse.

Die experimentellen Ergebnisse können natürlich nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewertet werden. Hier soll nur der Einfluß a) des Kations und b) des Kristallwassers auf die Frequenz der totalsymmetrischen Schwingung von Anionen mit Zentralatom untersucht werden, da einerseits die zur totalsymmetrischen Schwingung gehörige Ramanlinie immer wesentlich stärker und besser beobachtbar ist als die übrigen Linien des Anionenspektrums und da anderseits die Anionen mit Zentralatom (NO_3^-, SO_4^{--}, CO_3^{--}, N_3^-) präparativ und spektroskopisch am leichtesten zugänglich und wegen ihres einfachen Baues für eine modellmäßige Deutung der Effekte am besten geeignet sind. Die nicht zur totalsymmetrischen Schwingung gehörigen Ramanlinien werden mit der naturgemäß lichtschwachen Versuchsanordnung für Kristallpulver meist zu schwach und nicht genau genug meßbar erhalten, um daraus einen Kationeneinfluß quantitativ richtig abzuleiten. Aus diesem Grund begnüge ich mich mit dem Hinweis, daß der Kationeneinfluß auf die nicht totalsymmetrischen Schwingungen von der gleichen Größenordnung aber bedeutend unregelmäßiger ist als jener auf die totalsymmetrische und daß er sehr oft zur Aufspaltung entarteter Schwingungen führt.

a) *Der Einfluß des Kations auf die totalsymmetrische Schwingung komplexer Anionen in wasserfreien Salzen.*

Eine zweckmäßige Darstellung und modellmäßige Deutung dieses Einflusses gehört zu den Grundlagen für die Behandlung der meisten mit Salzspektren zusammenhängenden Probleme. Am deutlichsten tritt ein regelmäßiger Kationeneinfluß bei den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle in Erscheinung. Bei diesen nimmt die Frequenz annähernd linear mit abnehmendem Kationenradius um Beträge bis zu 60 cm^{-1} zu. Tabelle 2 und Abb. 1 vermitteln ein ungefähres Bild dieser Abhängigkeit.

Tabelle 2. Anionenfrequenzen ω in wasserfreien Salzkristallen.

Ia	r	N_3	NO_3	SO_4	CO_3
Li	0,78	1369	1086	1018	1092
Na	0,98	1358	1069	998	1084
K	1,33	1344	1050	981	1068
NH_4	1,43	—	1050	975	—
Rb	1,49	1339	1056	976	—
Cs	1,65	1329	1050	972	—
ω_0	∞	1338	1048	981	1063

IIa	r	N_3	NO_3	SO_4	CO_3
Be	0,34	—	—	1061[12]	—
Mg	0,78	—	1106	1029	—
Ca	1,06	1381	1070	1020	1083
Sr	1,27	1373	1054	999	—
Ba	1,43	1354	1049	985	—
ω_0	∞	1338	1048	981	1063

IIb	r		NO_3	SO_4	CO_3
Zn	0,83	—	1013	1051	—
Cd	1,03	—	1073	1027	1087
Hg	1,12	—	1030	1014	—
Pb	1,32	—	1048	983	1055
ω_0	∞	—	1048	981	1063

Von Salzen, bei denen statt der Frequenz ein Strich in der Tabelle steht, konnte, zum Teil trotz mehrmaliger Versuche, aus präparativen oder spektroskopischen Gründen kein Ramanspektrum gewonnen werden.

Auf der Abszisse der Abb. 1 sind die *Goldschmidt*schen Ionenradien aufgetragen und auf der Ordinate die Frequenzunterschiede $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ zwischen kristallisiertem Salz (ω) und *verdünnter* Lösung (ω_0). Dieser Unterschied ist für den Kationeneinfluß deshalb charakteristisch, weil die Frequenz ω_0 in *verdünnten* Lösungen vollkommen unabhängig vom Kation ist[8,13] und wahrscheinlich als die Frequenz des unbeeinflußten, ideal verdünnt gelösten Anions, zumindest aber als vernünftiger Bezugspunkt gewertet werden kann.

Betrachtet man auf Abb. 1 die Frequenzen von Salzen des gleichen Kations mit verschiedenen Anionen, dann erkennt man, daß die Werte bei den Alkalimetallen eng beisammen liegen und daher eine sinnvolle Zusammenfassung zu mittleren, für jedes einzelne Kation charakteristischen Frequenzverschiebungen ermöglichen. Bei den Erdalkalien erscheint der gleiche Vorgang wegen der größeren Streuung der Meßwerte etwas gezwungen. Ich habe die Mittelung trotzdem durchgeführt, da auf diese Weise ein leicht einprägsames Bild des Kationeneinflusses gewonnen wird. Faßt man nun die Alkali- und Erdalkalisalze zu je einer Gruppe zusammen und verbindet die Mittelwerte, dann erhält man zwei Linienzüge, die sich ungefähr auf der Abszisse an der Stelle des Rubidiums schneiden. Zu den Erdalkalien gehört eine nahezu gerade Linie; die „Einflußkurve“[14] der Alkalisalze ist eine schwach nach oben gekrümmte

[12] Der für $BeSO_4$ angegebene Wert ist äußerst unsicher.

[13] *P. Graßmann*, Z. Physik **77**, 616 (1932).

[14] Dieser Ausdruck ist dem Vortrag von *K. W. F. Kohlrausch* entnommen.

Kurve, die die Abszisse in einem bedeutend kleineren Winkel schneidet als die Erdalkalikurve und erst bei kleineren Ionenradien mit letzterer parallel läuft. In Worten ausgedrückt heißt das: Der Kationeneinfluß, dargestellt durch die Frequenzverschiebung $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ zwischem kristallisiertem und gelöstem Salz, verschwindet im Mittel bei Ionen mit einem Radius von ungefähr 1,5 Å. Er ist bei größeren Ionen (Cs) negativ

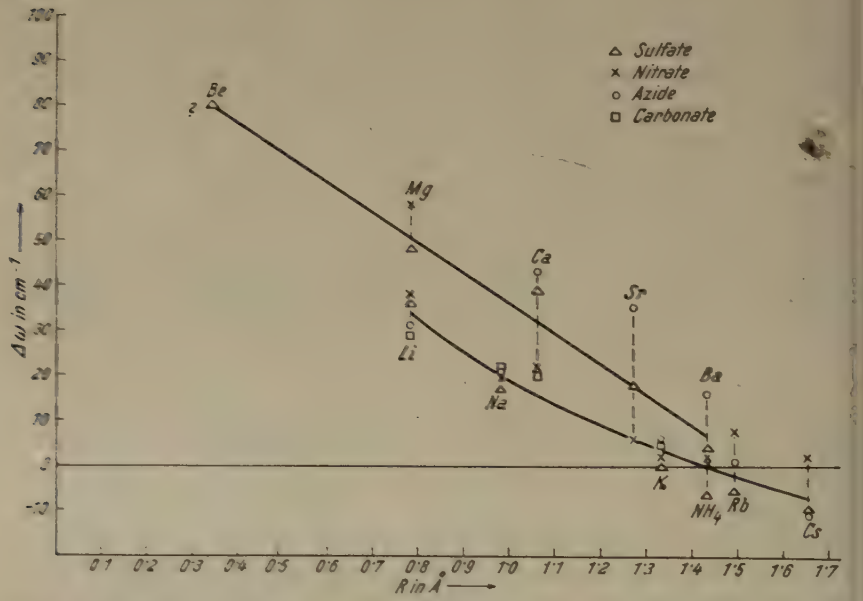


Abb. 1. Die Frequenzverschiebung $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ als Funktion des Kationenradius: „Einflußkurve".

(Frequenzerniedrigung), bei kleineren positiv und wächst *ungefähr* linear mit abnehmendem Ionenradius. Der Betrag der charakteristischen Frequenzverschiebung hängt von der Wertigkeit des Kations ab und ist mit wenigen Ausnahmen bei zweiwertigen Ionen im Durchschnitt etwa doppelt so groß wie bei einwertigen. Die Wertigkeit des Anions scheint keine systematische Wirkung zu haben. Zum Einfluß der Kationenwertigkeit auf die Frequenzverschiebungen ist noch zu bemerken, daß $\Delta\omega$ bei den isomorphen Verbindungen $NaNO_3$ und $CaCO_3$ trotz verschiedener Ionenladung nahezu gleich groß ist. Da diese beiden Salze praktisch gleich gebaut sind (die einander entsprechenden Atomabstände unterscheiden sich nur um wenige hundertstel Å), zeigt dieser Umstand besonders deutlich, daß verschiedene Ionenladung nicht unmittelbar zu verschiedenen Frequenzverschiebungen führen muß, was bei der theoretischen Interpretation eine große Rolle spielen wird.

Die Darstellung des regelmäßigen Kationeneinflusses durch Angabe eines Zusammenhanges zwischen Ionenradius und Frequenzverschiebung läßt sich physikalisch nicht begründen. Im Gegenteil, es erscheint im vorhinein sinnvoller, etwa eine Beziehung zwischen $\Delta\omega$ und der Kationenfeldstärke am Anionenschwerpunkt oder ähnliches zu suchen. Ich habe eine solche Darstellung absichtlich vermieden, um der Theorie nicht vorzugreifen, die übrigens $\Delta\omega$ als Funktion von mehreren verschiedenen Variablen liefern wird (nicht nur von der Feldstärke am Anionenschwerpunkt), und weil sich bei anderen Darstellungen keine so einfache empirische Gesetzmäßigkeit ergibt.

Eine Ausnahme von der beschriebenen Regelmäßigkeit bilden in vielen Fällen die Salze der 18er-Ionen [ebenso $Al(NO_3)_3$ und einige organische Magnesiumsalze]. Bei ihnen liegt die Anionenfrequenz meist bedeutend tiefer (oft unter dem Wert verdünnter Lösungen), als man auf Grund von Ionenradius und Ladung erwarten sollte.

b) *Der Einfluß des Kristallwassers auf die totalsymmetrische Schwingung komplexer Anionen.*

Die hervorstechendste Wirkung des Kristallwassers besteht in der Abschirmung des oben beschriebenen Kationeneinflusses. Dies erkennt man am besten, wenn man die Frequenzen ω' von Salzen mit hohem Kristallwassergehalt zusammenstellt (Tabelle 3). Bei diesen verschwindet der Kationeneinfluß fast vollständig. Die Verhältnisse ähneln bezüglich Frequenzhöhe und verringertem individuellem Verhalten der einzelnen Stoffe den Verhältnissen bei konzentrierten Salzlösungen.

Tabelle 3. Verschwinden des Kationeneinflusses bei hohem Kristallwassergehalt.

Nitrate: $MeNO_3 + x\,H_2O$; $\omega_0 = 1048$									
Me =	Mg	Zn	Cu	Ca	Cd	Sr	Mn	Al	Mittel
x =	6	6	9	4	4	4	4	9	
ω' =	1063	1051	1044	1052	1054	1058	1040	1056	1052

Sulfate: $Me_2SO_4 + x\,H_2O$; $\omega_0 = 981$								
Me =	Na	Be	Mg	Zn	Cu	Mn	Al	Mittel
x =	10	4	7	7	5	5	18	
ω' =	990	999	988	990	983	994	994	991

Die Abschirmung hängt vom Kristallwassergehalt ab (Tabelle 4). Sie nimmt im Durchschnitt bei stufenweisem Abbau der Hydrate ab; das heißt die Frequenzverschiebung $\Delta\omega' = \omega' - \omega_0$ (ω' = Hydratfrequenz) geht mit zunehmendem Wassergehalt erst schnell, dann langsamer gegen Null. Dieser Gang beschreibt nur ein Durchschnittsverhalten, das um so

deutlicher zum Vorschein kommt, je größer die Frequenzverschiebung des Anhydrides ist, die abgebaut werden kann. Im Einzelfall sind mit der stufenweisen Entwässerung der Hydrate ziemlich unregelmäßige Frequenzsprünge verbunden, deren Vorzeichen mitunter sogar der mit steigendem Wassergehalt zunehmenden Abschirmtendenz widerspricht. In Tabelle 4 nehmen z. B. die $\Delta\omega'$ entsprechend dieser Tendenz stetig von oben nach unten ab, mit Ausnahme von $MgSO_4 \cdot x\,H_2O$ und $Zn(NO_3)_2 \cdot x\,H_2O$.

Tabelle 4. Der allmähliche Abbau des Kationeneinflusses bei zunehmendem Gehalt an Kristallwasser.

Nitrate: $MeNO_3 + x\,H_2O$

Al		Sr		Ca		Cd		Li		Mg		Zn	
x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'
0	6	0	6	0	22	0		0	38	0	58	0	—34
1	5	4	10	4	4	4		$^1/_2$	20	2	16	6	3
9	8							3	13	6	15		

Sulfate: $MeSO_4 + x\,H_2O$

Na		Li		Ca		Cd		Mg		Zn		MgK_2		$ZnNa_2$		ZnK_2	
x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'	x	Δ'
0	19	0	37	0	39	0	46	0	50	0	68	0	19	0	43	0	15
7	15	1	31	$^1/_2$	34	1	26	1	61	1	44	6	8	4	12	6	9
10	9			2	28	$^8/_3$	28	2	68	6	9						
								4	24	7	9						
								5	27								
								6	8								
								7	7								

Zusammenfassung.

Es werden die Ramanspektren von 137 verschiedenen Salzpulvern mitgeteilt. Der Einfluß von edelgasähnlichen Kationen auf die totalsymmetrische Schwingung komplexer Anionen mit Zentralatom (NO_3^-, CO_3^{--}, SO_4^{--}, N_3^-) erweist sich als besonders regelmäßig und gut beobachtbar. Er besteht in einer Frequenzverschiebung $\Delta\omega$, die ungefähr linear mit abnehmendem Kationenradius zunimmt und bis zu 60 cm^{-1} beträgt. $\Delta\omega$ ist nahezu unabhängig von der Frequenz der Anionen, dagegen mit wenigen Ausnahmen ungefähr proportional der Wertigkeit der Kationen; es verschwindet bei Kationen mit einem Radius von zirka 1,5 Å und ist bei Salzen von Cäsium und von 18er-Ionen oft negativ. Das Kristallwasser schirmt den Kationeneinfluß ab, und zwar im allgemeinen um so stärker, je mehr Kristallwasser das Salz enthält.

Das Ramanspektrum komplexer organischer Anionen in Salzpulvern.

Von

R. und O. Theimer.

297. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Einleitung.

In den Jahren 1941 bis 1944 wurde von *Lecomte* und seinen Mitarbeitern[1] das U. R.-Absorptionsspektrum zahlreicher kristallisierter organischer Salze aufgenommen und damit ein wertvoller Beitrag zur Kenntnis von Struktur und Schwingungsspektrum der ionisierten Carboxylgruppe geliefert. Gewisse Einzelheiten bei der Zuordnung der Banden zu den Normalschwingungen und bei der Auswertung der Spektren für Strukturfragen erscheinen jedoch zum Teil experimentell nicht genügend fundiert, zum Teil unrichtig[2], und machten eine nochmalige Bearbeitung desselben Stoffgebietes mit Hilfe des Ramaneffektes wünschenswert. Dies um so mehr, als *Lecomte* einen im Vergleich zu sonstigen Erfahrungen überraschend großen Einfluß der Kationen auf das U. R.-Spektrum von Salzen der gleichen Säure feststellte, womit er ein Thema berührte, das in den letzten Jahren im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz ausführlich bearbeitet wurde[3]. Auch dieser von *Lecomte* beobachtete Kationeneinfluß konnte leider nicht ohne

---

[1] *J. Lecomte*, Ann. Phys. **2**, 17 (1942); Bull. Soc. chim. France, 5. Sér., **9**, 548 (1943); **10**, 180 (1943); **11**, 180 (1944).

[2] Diese Behauptung ergibt sich teilweise aus einem Vergleich der Publikationen *Lecomtes* mit den in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnissen; hier wird nicht mehr näher auf diesen Punkt eingegangen. Eine ausführliche Kritik *Lecomtes* befindet sich in der Dissertation von *R. Theimer*, Graz, Techn. Hochschule 1948.

[3] *O. Theimer*, Mh. Chem., im Druck.

Kontrolle für eine weitere Verwendung, z. B. den Vergleich mit dem Kationeneinfluß auf anorganische komplexe Anionen, übernommen werden, da in seinen Arbeiten weder Angaben über die erzielte Meßgenauigkeit noch über Reinheit und chemische Identität (Hydrate) der von ihm untersuchten Salze gemacht werden. Eine ramanspektroskopische Überprüfung des Kationeneinflusses war daher für eine weitere Auswertung der Ergebnisse notwendig und stellt das Hauptthema dieser Arbeit dar.

Bei der Durchführung des eben skizzierten Programmes wurden auch die zu den untersuchten Salzen gehörigen freien Säuren in verschiedenem Aggregatzustand zum Teil erstmalig spektroskopiert und damit Anhaltspunkte über die Struktur dieser Säuren in Lösung und im Kristall gewonnen. Außerdem ergab sich die Gelegenheit, einen für den spektroskopischen Praktiker vielleicht ganz interessanten Vergleich zwischen der Leistungsfähigkeit der U. R.- und Raman-Spektroskopie zu ziehen. Über diese Punkte sowie über die in Abb. 1 angedeutete Zuordnung der Ramanlinien zu den Normalschwingungen kann hier aus Raummangel nur kurz oder gar nicht berichtet werden. Aus dem gleichen Grund unterblieb eine vollständige Angabe der im Rahmen dieser Untersuchung hergestellten Ramanspektren und anderer experimenteller Daten. Bezüglich näherer Einzelheiten muß auf die Dissertation von *R. Theimer*, Graz, Techn. Hochschule 1948 verwiesen werden.

2. Experimentelle Ergebnisse.

Es wurden im wesentlichen die in Tabelle 2 angegebenen, leicht zugänglichen, farblosen, kristallwasserfreien Salze von Essig-, trans-Croton-, Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure sowie die zugehörigen freien Säuren als Kristallpulver aufgenommen. Alle Substanzen wurden mindestens 2mal mit den schon beschriebenen[3] Festkörperapparaturen aufgenommen. Der Meßfehler der gut sichtbaren Linien wurde durch wiederholte Messung auf höchstens $\pm$ 3 cm^{-1} herabgedrückt. Die Spektren sind wie immer bei Kristallpulvern in den tiefen Frequenzgebieten unter 800 cm^{-1} unvollständig, zum Teil lichtschwach bzw. durch Untergrund entwertet. Dies sind Umstände, die wohl eine vollständige Spektrenanalyse verhinderten, aber bei der Aufdeckung und quantitativen Erfassung eines regelmäßigen Kationeneinflusses nicht störten.

Die Salze wurden mit wenigen Ausnahmen durch Neutralisation der freien, schmelzpunktreinen Säuren mit dem entsprechenden Metallcarbonat, bzw. durch doppelte Umsetzung zwischen leicht und schwer löslichen Salzen hergestellt. Die anorganischen Ausgangssubstanzen waren Präparate reinst von Schering-Kahlbaum, Merck und de Haën. Als Verunreinigung kommen daher in den so gewonnenen Salzen nur freie Säuren, Metallcarbonate und saure Salze in Frage. Die freien Säuren wurden durch kräftiges Waschen der Niederschläge mit Alkohol und Äther verläßlich entfernt. Carbonate und saure Salze besitzen ganz charakteristische, starke Ramanlinien, die in den Salzspektren nie beobachtet werden konnten. Somit scheint die Reinheit und Identität der untersuchten Stoffe für unseren Zweck ausreichend garantiert.

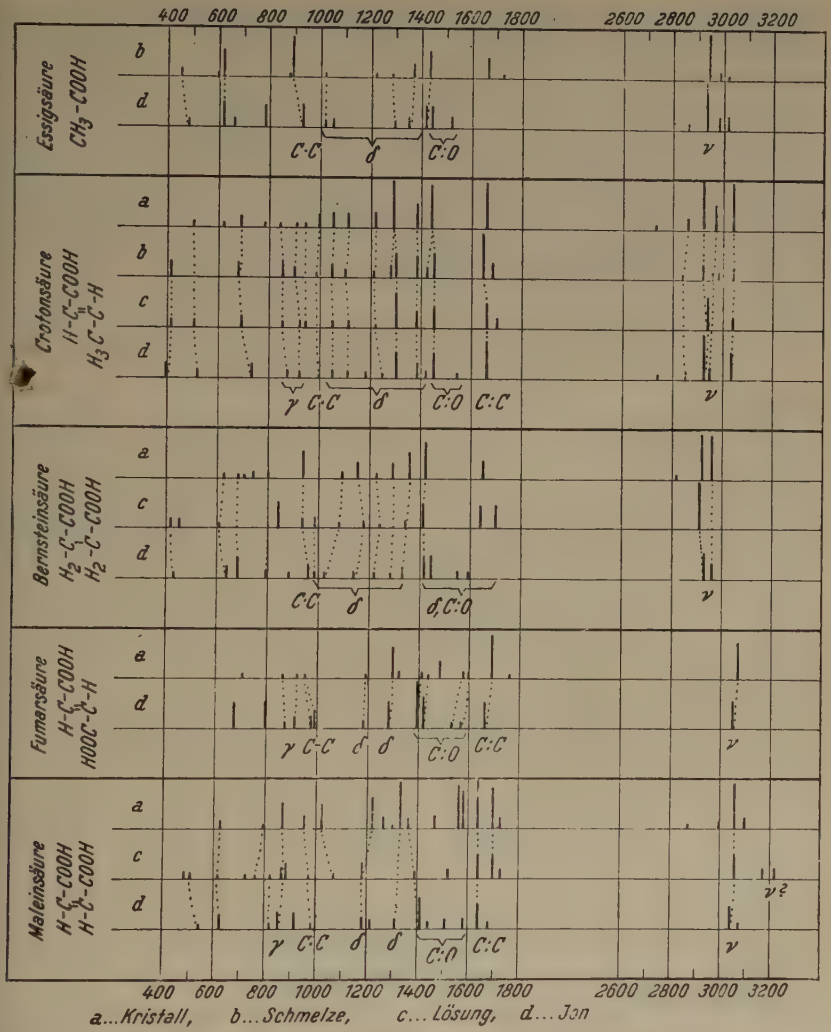


Abb. 1. Die Spektren der freien Säuren und die Durchschnittsspektren der zugehörigen Anionen.

Bei den hier angewendeten Darstellungsmethoden fallen die Salze meist als Hydrate an. Dies wurde durch einen qualitativen Wassernachweis festgestellt. Die Hydrate wurden erst aufgenommen (von diesen Hydratspektren wird hier allerdings kein Gebrauch gemacht) und dann entwässert. Letzteres erfolgte, sofern keine speziellen Literaturvorschriften vorhanden waren, durch dreitägiges Erhitzen auf 60° unter Unterdruck im schwachen, trockenen Luftstrom.

Die Spektren der Salze wurden nach zwei Richtungen ausgewertet. Einerseits wurden aus allen vorhandenen, von uns und anderen Autoren

aufgenommenen, zum gleichen Anion gehörigen Salzspektren möglichst verläßliche Anionenspektren durch Mittelung gewonnen und so gut wie möglich analysiert. Die Ergebnisse sind zusammen mit den an den freien Säuren gewonnenen in Abb. 1 in der üblichen Weise dargestellt[4].

Die Spektren der kristallisierten Säuren, mit Ausnahme der Bernsteinsäure, werden hier zum erstenmal mitgeteilt. Sie sind daher nochmals zahlenmäßig in Tabelle 1 angegeben. Desgleichen die mittleren Anionenspektren, die durch ihre Vollständigkeit und Verläßlichkeit den bisher in der Literatur vorhandenen Salzspektren überlegen sind.

Tabelle 1. Die Spektren der kristallisierten freien Säuren und die Durchschnittsspektren der zugehörigen Anionen.

Acetation:
ω = 475 (1), 620 (5), 658 (2), 790 (1), 937 (4), 1016 (1), 1050 (1), 1296 (1), 1349 (2), 1418 (4), 1446 (4), 1522 (2), 2855 (1), 2932 (9), 2986 (2), 3017 (2).
Crotonsäure:
ω = 501 (0), 619 (0), 686 (2), 783 (1), 843 (1), 904 (1), 939 (0), 1000 (2), 1048 (2), 1110 (2), 1222 (3), 1287 (8), 1384 (5), 1437 (8b), 1660 (10), 2525 bis 2648 (Bd. 00), 2731 (1 bd), 2859 (2 bd), 2920 (10), 2968 (5 b), 3039 (9), 3288 (0).
Crotonation:
ω = 403 (3), 518 (1), 730 (2), 866 (1), 921 (1), 999 (1), 1048 (1), 1110 (1), 1186 (0), 1251 (1), 1298 (5), 1388 (3), 1422 (1), 1449 (5) 1544 (1), 1663 (6), 2855 (2), 2927 (8), 2952 (2), 3032 (5).
Bernsteinsäure:
ω = 629 (0). 681 (0), 706 (00), 740 (00), 803 (00), 938 (5), 1093 (1), 1230 (1), 1295 (3), 1373 (5), 1421 (7), 1650 (3), 2578 (0), 2660 (0), 2823 (0), 2922 (10), 2962 (9).
Succination:
ω = 430 (1), 642 (3), 678 (4), 798 (1), 880 (1), 962 (2), 985 (1), 1025 (1), 1138 (1), 1228 (1), 1283 (1), 1333 (2), 1414 (4), 1447 (4), 1548 (1), 1586 (1), 2928 (5), 2960 (3).
Fumarsäure:
ω = 704 (0), 864 (0), 918 (0), 949 (0), 1191 (0), 1296 (6), 1318 (1), 1412 (0), 1435 (1), 1480 (2), 1577 (1), 1599 (1), 1690 (10), 1764 (0), 3068 (7), 3128 (0), 3280 (0).
Fumaration:
ω = 235 (1), 307 (1), 675 (5), 798 (5), 867 (1), 910 (2), 970 (2), 981 (2), 1182 (1), 1281 (4), 1399 (4), 1419 (6), 1533 (1), 1573 (1), 1660 (5), 3052 (5).
Maleinsäure:
ω = 477 (1), 505 (1), 610 (1), 714 (0), 760 (0), 816 (0), 865 (2), 878 (2), 973 (1), 1070 (1), 1178 (3), 1390 (2), 1521 (?), 1637 (5 b), 1699 (5 b), 1729 (2), 3063 (5 b), 3175 (1), 3220 (1), 3277 (1), 3405 (2) — 3589 (0 Bd.).
Maleation:
ω = 258 (1), 339 (1), 535 (0), 619 (3), 813 (1), 855 (3), 910 (2), 983 (1), 1181 (2), 1213 (1), 1311 (2), 1407 (5), 1432 (2), 1512 (2), 1577 (2), 1637 (4), 1688 (1), 3040 (4), 3076 (1).

[4] Bezüglich der Darstellung und der Bezeichnung der Linien siehe *K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren, Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik IX/6.

Der zweite Gesichtspunkt, welcher der Auswertung der Experimente zugrunde gelegt wurde, ist der Kationeneinfluß. Er wirkt sich auf Intensität, Zahl und Frequenz aller Ramanlinien des Anionenspektrums mehr oder weniger deutlich aus und ist mit Ausnahme der an den (C:O)-Schwingungen beobachteten Frequenzverschiebungen anscheinend vollständig regellos. Diese Feststellung reicht aus, um den beobachteten Kationeneinfluß zu beschreiben, und könnte durch genauere Angabe aller zugehörigen Meßergebnisse nicht weiter präzisiert werden. Ich begnüge mich daher damit, in Tabelle 2 den Kationeneinfluß auf die Frequenz der (C·C)-, der symm. (C:O)- und der (C:C)-Valenzschwingungen mitzuteilen, da dieser wegen der größeren Intensität der zugehörigen Ramanlinien experimentell ganz einwandfrei festgestellt werden kann.

3. Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

Zu den Strukturproblemen der in dieser Arbeit behandelten Stoffgruppe gehört u. a. die Frage nach einer cis-trans-Isomerie bei den Succinaten und nach der Struktur der freien Säuren in Lösung und im Kristall. Die Frage nach einer cis-trans-Isomerie ist im Falle gut streuender, flüssiger Substanzen, die es gestatten, ein vollständiges Spektrum und den Depolarisationsgrad der Ramanlinien zu ermitteln, ein Musterbeispiel unter den Problemen, für die die Molekülspektroskopie besonders zuständig ist[4]. Bei Kristallpulvern sind dagegen Polarisationsmessungen schwierig und unzuverlässig und wurden daher nicht durchgeführt. Auch die Vollständigkeit der Spektren ist in unserem Fall nur im Frequenzbereich über 800 cm^{-1} gewährleistet. Die Zahl der Linien mit Frequenzen zwischen 800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} ist also im Falle der Succinate das einzige Kriterium, das über eine cis-trans-Isomerie Auskunft geben könnte. Mit dieser Linienzahl (s. Abb. 1 und Tabelle 1) am besten verträglich ist bei kristallisierten Succinaten eine reine cis-Form, bei gelösten die cis-Form oder vollständig freie Drehbarkeit (Diss. *R. Theimer*).

Bei den freien Säuren ermöglicht das Spektrum Aussagen über das Gleichgewicht zwischen ionisierten, monomeren und dimeren Molekülen in Lösung, die mit früheren spektroskopischen Erfahrungen und chemischen Vorstellungen im Einklang stehen und eine grobe Abschätzung des Assoziations- und Ionisationsgrades gestatten. Bei den kristallisierten Säuren ist eine merkliche Dissoziation in Ionen natürlich ausgeschlossen. Es besteht jedoch noch immer die Frage, ob sich die Moleküle im Kristall unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu größeren Gruppen zusammenlagern. Auf Grund der Ramanspektren ist eine derartige Zusammenlagerung bei Malein- und Fumarsäure recht wahrscheinlich. Die Zahl der Ramanlinien dieser Säuren im Frequenzgebiet zwischen 1200 und 1800 cm^{-1} ist größer als man es bei isolierten, nur durch *van der Waals*sche

Kräfte aneinandergebundenen Molekülen erwarten dürfte. Mit dem spektroskopischen Befund ist die Annahme gut verträglich (Diss. *R. Theimer*), daß in Kristallen von Malein- und Fumarsäure die einzelnen

Tabelle 2. Die Frequenzen der (C·C)-,

	Acetate		Succinate		Maleate	
	C.C	C:O	C.C	C:O	C:O	C:C
NH_4	927 (5)	1404 (6)	944 (4)	1408 (6)	1378 (8)	1700 (3)
K	918 (4)	1415 (6)	946 (3)	1412 (2)	1407 (7)	1630 (7)
Na	927 (5)	1447 (4)	972 (0)	1426 (4)	1428 (4)	1642 (4)
Li	941 (3)	1452 (0)	991 (0)	1468 (4)	1420 (4)	1649 (5)
Ba	938 (4)	1423* (1)	968 (3)	1400* (3)	1421 (4)	1644 (3)
Sr	931 (3)	1444 (3)	—	1465 (1)	1429 (3)	1641 (3)
Ca	943 (3)	1471 (3)	977 (2)	1473 (2)	1449* (4)	1642 (5)
Mg	953 (3)	1482 (2)	983 (1)	1437 (1)	1421 (1)	1665 (1)
Zn	963 (3)	1469 (4)	974 (0)	1482 (1)	1424 (3)	1673 (1)
Cd	950 (5)	1424* (3)	956 (0)	1468 (2)	1401 (4)	1695 (3)
Pb	943 (6)	1411* (5)	975 (3)	1392* (6)	1412 (6)	1633 (7)
Lö	929 (4)	1413 (4)	957 (st.)	1410 (s.st.)	1400 (6)	1647 (6)

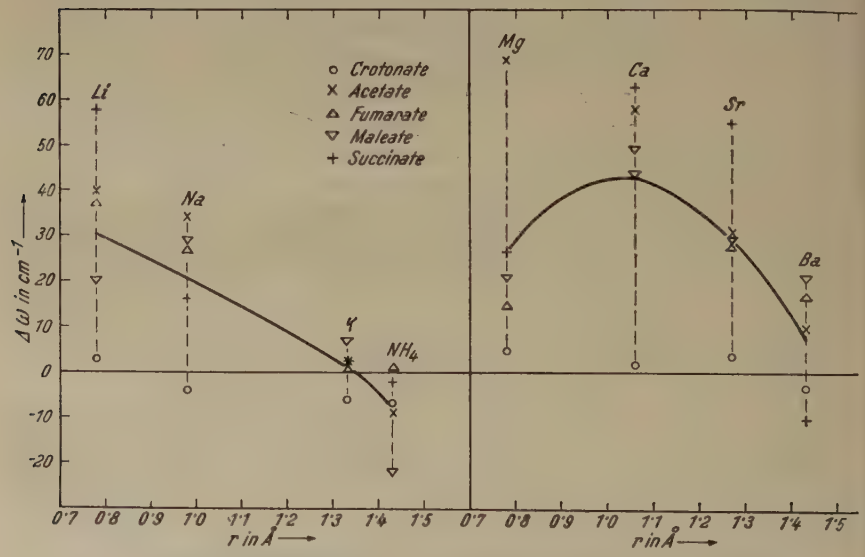


Abb. 2. Die Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ als Funktion des Kationenradius: Einflußkurve.

Moleküle durch Wasserstoffbrücken stark vernetzt sind, so daß lange gewinkelte Ketten ··C—O···H···O=C= von verhältnismäßig geringer Symmetrie entstehen, die für die große Zahl der beobachteten Ramanlinien verantwortlich sind.

* Bei den mit Stern bezeichneten Linien ist die Zuordnung sehr unsicher. Lö ... verdünnte Lösungen.

Die eben skizzierte unmittelbare Anwendung des spektroskopischen Materials auf Strukturprobleme stellt im Rahmen dieser Arbeit nur ein Nebenergebnis dar. Das Hauptgewicht liegt auf dem Kationeneinfluß.

(C:O)- und (C:C)-Schwingungen.

Fumarate		Crotonate	
C:O	C:C	C:O	C:C
1404 (6)	1656 (7)	1443 (5)	1661 (7)
1404 (6)	1645 (6)	1444 (2)	1663 (4)
1431 (3)	1648 (4)	1446 (3)	1668 (2)
1442 (6)	1662 (7)	1453 (4)	1661 (5)
1420 (4)	1661 (6)	1447 (4)	1667 (3)
1432 (4)	1675 (6)	1454 (5)	1671 (3)
1447 (3)	1663 (5)	1452 (2)	1669 (3)
1418 (0)	1625 (0)	1455 (3)	1668 (1)
1433 (6)	1659 (6)	1447 (6)	1669 (2)
1400 (5)	1636 (7)	1446 (7)	1663 (5)
1396 (5)	1660 (6)	1451 (7)	1658 (8)
1403 (6)	1657 (7)	1450 —	1661 (7)

Dieser ist nicht nur für den Spektroskopiker interessant, sondern seine Deutung gestattet auch für den Chemiker wichtige Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in Kristallen.

Der Kationeneinfluß ist, wie schon früher erwähnt, im großen und ganzen ziemlich regellos und läßt vorderhand nur bei der symm. (C:O)-Valenzschwingung ein ordnendes Prinzip erkennen. Bevor ich näher darauf eingehe, möchte ich noch erwähnen, daß auch ein deutlicher Einfluß des Kations auf die Frequenz der (C:C)-Schwingung experimentell festgestellt werden konnte, der deshalb bemerkenswert ist, weil die (C:C)-Schwingung eine charakteristische Frequenz von besonders guter Lagekonstanz besitzt, deren Änderung daher größeres Interesse erweckt als die anderer Schwingungen. Der Kationeneinfluß auf die (C:C)-Frequenz gehorcht, wenn überhaupt, einer anderen phänomenologischen Gesetzmäßigkeit als der auf die (C:O)-Schwingungen und konnte bisher noch nicht mit Modellvorstellungen erfaßt werden.

Die Frequenzverschiebungen der (C:O)-Linien zeigen eine ähnliche Abhängigkeit vom Kationenradius wie die Verschiebungen der zur totalsymmetrischen Schwingung anorganischer, komplexer Anionen gehörigen Linien[3]. Da die Beträge der Frequenzänderungen und ihr Zusammenhang mit dem Kationenradius bei den organischen Salzen, im Gegensatz zu den anorganischen, ziemlich stark auch von den Anionen abhängen, wird obige Feststellung erst dann deutlich sichtbar, wenn man den Kationeneinfluß über alle untersuchten Anionen mittelt.

Dazu trägt man wie bei den anorganischen Salzen die von der Frequenz verdünnter Lösungen aus gemessenen Frequenzverschiebungen als Ordinate und die *Goldschmidt*schen Kationenradien als Abszisse in ein Diagramm ein (Abb. 2), bildet für jedes Kation die Mittelwerte über alle Anionen und erhält dann durch Verbinden der entsprechenden Punkte die beiden Einflußkurven für die einwertigen und zweiwertigen Kationen.

Die Einflußkurve der einwertigen Ionen ist ungefähr eine gerade Linie, die der zweiwertigen Ionen ist dagegen stark nach unten gekrümmt und bestätigt die von *K. W. F. Kohlrausch* ausgesprochene Vermutung[5], daß der Kationeneinfluß bei großer Ladung der Ionen mit abnehmendem Radius wieder zurückgehen kann.

Die 18er-Ionen lassen sich genau so wie bei den anorganischen Salzen nicht in die Einflußkurve einfügen. Die zu ihnen gehörigen Mittelwerte der Frequenzverschiebungen liegen unter der Kurve der zweiwertigen Kationen.

Zusammenfassung.

Es wurden je elf kristallwasserfreie Salze von Essig-, trans-Croton-, Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure (s. Tabelle 2) sowie die zugehörigen freien Säuren als Kristallpulver aufgenommen. Das experimentelle Material wurde vor allem hinsichtlich des Kationeneinflusses auf das Anionenspektrum ausgewertet. Dieser Einfluß ist bei der symmetrischen (C:O)-Valenzschwingung ziemlich regelmäßig und ähnlich wie bei den anorganischen komplexen Anionen. Er besteht in einer Frequenzverschiebung $\Delta\omega$, die mit abnehmendem Kationenradius zunimmt, bis zu 70 cm^{-1} beträgt und durch die Einflußkurve dargestellt wird.

---

[5] *K. W. F. Kohlrausch*, Vortrag, gehalten beim Kongreß der Molekülspektroskopiker, Konstanz 1947.

Zur Beurteilung der Reinheit des 4-Sulfonamido-2,4-diaminoazobenzols (Prontosil, Rubazin).

Von

L. und A. Kofler, Innsbruck.

(Eingelangt am 20. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die Literaturangaben über den Schmelzpunkt des 4-Sulfonamido-2,4-diaminoazobenzols (S) weisen Differenzen auf, die sowohl die Höhe als auch die Schärfe betreffen. Das Ergänzungsbuch zum DAB. 6 verlangt (bei Bestimmung im Kapillarröhrchen) einen Schmp. von „etwa 226°". Als Mikro-Schmp. fand *Reimers*[1] 232°, betont aber, daß das Schmelzen wesentlich früher beginnt. In unseren Tabellen[2] ist ein unscharfer Schmp. zwischen 223 und 230° angegeben. Nach *Fischer*[3] liegt der Mikro-Schmp. bei 223 bis 227°.

Da sich manche Sulfonamide beim Schmelzen mehr oder weniger zersetzen, könnten die Differenzen durch die verschiedene Geschwindigkeit des Temperaturanstieges bedingt sein. Unsere Versuche haben jedoch ergeben, daß S sich beim Schmelzen zwar etwas zersetzt, daß aber die Differenzen im Schmelzbeginn nicht allein darauf zurückzuführen sind. Die Schmelzpunktunterschiede lassen sich auch nicht allein durch den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Präparate erklären, da auch Präparate von annähernd gleichem Reinheitsgrad Differenzen in der Höhe und Schärfe des Schmp. aufweisen. Unsere Untersuchungen führen vielmehr zu dem Ergebnis, daß bei dem Schmelzverhalten die Polymorphie des S eine wesentliche Rolle spielt.

Bei den durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Kristallisaten konnten *drei Modifikationen* festgestellt werden. Die stabile Modifikation, die in folgendem mit S I bezeichnet werden soll,

---

[1] *F. Reimers*, Dansk Tidsskr. Farmac. **15**, 81, 177 (1941).

[2] *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

[3] *R. Fischer* und *J. Reichel*, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **84**, 268 (1943).

ist rot und schmilzt bei 232 bis 235°*, die zweite Modifikation (S II) ist orangefarben und schmilzt bei 218 bis 220°, die dritte Modifikation (S III) ist wieder rot und wandelt sich beim Erwärmen über 160° immer in die stabile Form um, so daß keine Angaben über ihren Schmp. gemacht werden können. S I und S II werden nebeneinander insbesondere aus Lösungen in Aceton erhalten, und zwar entsteht S II hauptsächlich bei überstürzter Kristallisation entweder bei raschem Verdunsten des Lösungsmittels oder beim Ausfällen aus einer Acetonlösung mit Wasser.

S I bildet rechteckige Blättchen oder größere Tafeln von *roter* Farbe mit gerader Auslöschung und γ in der Längsrichtung; senkrecht dazu orientierte Kristalle sind leistenförmig mit zugespitzten Enden und ebenfalls gerader Auslöschung. Demnach liegen *rhombische* Symmetrieverhältnisse vor. Häufig lagern sich die Blättchen rosettenartig aneinander. Als Schmp. wurden an verschiedenen Präparaten Werte zwischen 225 und 228°, aber auch höhere zwischen 228 und 230° und als höchster Wert *232* bis *235*° gefunden. Dabei handelt es sich um Präparate, die von gleichem Reinheitsgrad zu sein schienen.

S II besitzt in feinkristallinem Zustand eine *orange* Farbe; gut ausgebildete Einzelkristalle sind im mikroskopischen Präparat *gelb*. Sie haben die Form gestreckter rechteckiger Blättchen, die in schrägen Lagen zu gekrümmten Leisten heranwachsen und bevorzugt dendritische Aggregate bilden. Auch hier läßt sich Pleochroismus feststellen; α' (in der Längsrichtung) ist hellgelb, γ' dunkelgelb. Vermutlich ist S II ebenfalls *rhombisch*.

Am häufigsten sind sehr feinkristalline, kugelige Aggregate, die im Mikroskop undurchsichtig und daher dunkel erscheinen. Als Schmp. wurde an sehr reinen Prontosilpräparaten 216 bis 218° gefunden, an einem sehr reinen Rubazin *218* bis *220°*. Häufig wandelt sich ein Teil der S II-Kristalle vor oder während des Schmelzens in S I um.

S III wurde in einem von der Herstellerfirma im Laboratorium aus Wasser umkristallisierten Rubazinpräparat in Form von *roten* leistenförmigen Kristallen aufgefunden. Sie sind in der Regel von schräg eingelagerten Zwillingsleisten im Winkel von $\sim 20°$ durchsetzt. Die Auslöschungsrichtung α' weicht nur wenig von der Richtung der Zwillingsleisten ab. Beim Erwärmen entstehen über etwa 160° in den Leisten an verschiedenen Stellen Keime der stabilen Form, die bald mit deutlich verfolgbarer Umwandlungsfront die ursprünglichen Kristalle in fleckig erscheinende Aggregate umlagern. Es gelang auch bei raschem Erhitzen nicht, den Schmp. von S III zu bestimmen, weil sich die Kristalle stets in S I umwandeln. Bei dem aus S III entstandenen S I wurde ein

* In der vorliegenden Arbeit handelt es sich, wenn nicht anders vermerkt, um Schmelzpunkte unter dem Heiztisch-Mikroskop[2]. (Optische Werke C. Reichert, Wien.)

Schmp. von 232 bis 235° gefunden, d. i. der höchste Schmp., den wir bei S erreichen konnten.

Bei der Untersuchung der Handelspräparate stellte sich heraus, daß Prontosil aus der stabilen Form S I besteht, Rubazin hingegen aus S II; dementsprechend zeigt ersteres einen höheren Schmelzbeginn als letzteres. Das Ende des Schmelzens erreicht auch beim Rubazin eine Temperatur von 230°, da immer ein Teil von S II in S I umgewandelt wird.

Die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen liefert demgegenüber keinen deutlichen Anhaltspunkt für den eigentlichen Beginn des Schmelzvorganges und dessen endgültigen Abschluß, sondern ergibt einen Mittelwert, der in der Regel zwischen 226 und 230° liegt.

Kristallisiert man einerseits Prontosil, anderseits Rubazin aus Aceton zu den beiden Modifikationen S I und S II um, so zeigt sich folgendes eigenartige Verhalten: S II aus Prontosil schmilzt in der Regel zwischen 216 und 218°, S I aus Prontosil zwischen 226 und 228°. S II der verschiedenen Rubazinpräparate schmilzt durchwegs tiefer, und zwar zwischen 210 und 212° oder 213 und 214°; dieser tieferen Schmelzpunktlage des S II steht kein niedrigerer Schmp. von S I zur Seite; der Schmp. von S I aus Rubazin ist entweder gleich hoch wie der des S I aus Prontosil, in der Regel aber etwas höher bis 230°. Der höchste Schmp. von S I wurde, wie oben erwähnt, in umgewandelten S III-Kristallen mit 232 bis 235° gefunden, wie sie nach Mitteilung der Österr. Stickstoffwerke an Rubazinproben beobachtet wurden, die durch Umkristallisieren der Natriumverbindung aus Wasser gereinigt worden waren.

Als einfaches Kriterium für den Reinheitsgrad hat sich das Erhitzen einer kleinen Probe zwischen Deckglas und Objektträger (auf dem Mikroheiztisch[2] oder auf der Heizbank[4]) auf etwa 216° durch etwa 2 Min. und makroskopische Betrachtung der Farbe erwiesen. Bei dieser Erhitzungsprobe ändern reine Präparate kaum ihre rotbraune Farbe, während unreine Präparate sich bräunlich oder fast schwarz verfärben.

Wenn man Lösungen in Aceton durch eine Adsorptionssäule von Al_2O_3 gießt, wird im obersten Teil der Säule eine schwarzbraune Zone zurückgehalten, die bei Prontosil- und Rubazinpräparaten die gleiche Farbe und ungefähr die gleiche Ausdehnung hat. Nach der chromatographischen Reinigung zeigen die Prontosil- und Rubazinpräparate Unterschiede in den Schmelzpunkten auch dann, wenn man die gereinigten Substanzen nach der Reinigung in gleicher Weise umkristallisiert. Beim Rubazin ist der Schmp. der Modifikation II niedriger, beim Prontosil der der Modifikation I.

Diese Beobachtungen können durch die Annahme erklärt werden, daß in den Handelspräparaten des S auch isomorphe Beimengungen eine Rolle

---

[4] *L.* und *W. Kofler*, Mikrochem. **34**, 374 (1949).

spielen. Die in der Aluminiumoxydsäule zurückgehaltenen Verunreinigungen dürften bei Prontosil und Rubazin ungefähr als gleichartig anzusehen sein. Daneben sind jedoch Beimengungen anzunehmen, die mit dem S isomorph sind und die von der Al_2O_3-Säule ebenso wie das S selbst nicht zurückgehalten werden. Beim Umkristallisieren werden diese Beimengungen in das Kristallgitter des S eingebaut. Die Möglichkeit zu solchen Beimengungen ist durch den Ersatz einer oder beider NH_2-Gruppen im Phenylendiaminrest durch OH gegeben. Versuche darüber sind bei den Österr. Stickstoffwerken im Gang. Nach dem *Grimm*schen Hydridverschiebungssatz ist isomorphes Verhalten derartig substituierter Verbindungen wahrscheinlich. Bei der Herstellung des S liegt die Entstehung solcher Derivate durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Im Prontosil scheint eine isomorphe Beimengung vorhanden zu sein, die den Schmp. der stabilen Form senkt, auf den der instabilen Form II aber keinen oder wenig Einfluß hat, weil die instabile Form keine Mischkristalle mit dieser Beimengung bildet.

Beim Rubazin jedoch tritt anscheinend die Beimengung gerade in die instabile Form II ein, und zwar *erniedrigt* sie dabei deren *Schmelzpunkt bei gesteigerter Haltbarkeit*. Denn bei den Rubazinpräparaten ist die Haltbarkeit der Form II gegenüber I auffallend im Vergleich mit dem Verhalten von S II, das aus Prontosil hergestellt wurde. Ein derartiges Verhalten ist bei isomorphen Stoffen sehr häufig; meist ist eine der Modifikationen — sei es die stabile oder eine instabile — in bezug auf die Mischkristallbildung mit dem isomorphen Stoff begünstigt.

Eine Haltbarkeitssteigerung einer *instabilen* Form in analoger Weise scheint bei Sulfonamiden keine seltene Erscheinung zu sein; so wurde bei *Sulfathiazol*, das einerseits als *Cibazol* und anderseits als *Eleudron* in den Handel kommt, ähnliches Verhalten beobachtet[2]. Während ein als Sulfathiazol bezeichnetes Präparat, das so wie Cibazol oder Eleudron als instabile Form vorliegt, beim Erwärmen restlos in die stabile Form übergeht, bleibt diese Umwandlung bei den Präparaten Cibazol und Eleudron zunächst aus, so daß der Schmelzbeginn durch Erreichen des Schmelzpunktes der instabilen Form bei 174° eintritt; der Schmelzvorgang zieht sich aber dann, da ein Teil doch in die stabile Form übergeht, bis 201° dem Schmp. der stabilen Form, hin. Offenbar ist die Stabilisierung auf vermutlich nur ganz geringe Mengen einer isomorphen Substanz zurückzuführen.

Die mikroskopische Prüfung des Schmelzverhaltens des S zeigt nach dem Obigen deutlich, daß der Reinheitsgrad eines Stoffes nicht immer nach dem mehr oder weniger großen Schmelzintervall beurteilt werden darf. Denn verfrühter Schmelzbeginn kann durch das Auftreten instabiler, durch geringste Beimengungen *haltbar* gemachter Modifikationen bedingt sein. Die Steigerung der Haltbarkeit ist dabei entweder auf

starke Herabsetzung der Umwandlungsgeschwindigkeit zurückzuführen wie im Fall Cibazol oder Eleudron oder auf eine Verminderung der Keimbildung der stabilen Form wie im Fall des Rubazins. Jedenfalls wäre die Feststellung mangelnder Reinheit bei Cibazol und Eleudron auf Grund eines Schmelzbeginns von 174° gegenüber dem eigentlichen Schmp. von 201° ebenso falsch wie die Annahme eines ungenügenden Reinheitsgrades bei Rubazin, wenn letzteres unter dem Mikroskop bei 212° zu schmelzen beginnt.

Die untersuchten Rubazinpräparate verdanken wir den Österr. Stickstoffwerken. Die Prontosilpräparate wurden vor einigen Jahren teils aus dem Handel bezogen, teils wurden sie uns von der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Über Kondensationsprodukte des 3,4-Dimethylphenols mit Formaldehyd.

Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

(Bearbeitet mit **W. Schaden.** Elementaranalysen: **E. Wiesenberger.**)

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 25. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Nach *G. T. Morgan* und *N. J. L. Megson*[1] entstehen bei saurer Kondensation des 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohols (II) mit 3,4-Dimethylphenol (I) angeblich zwei isomere Diphenylmethanprodukte mit Schmelzpunkten von 163 bzw. 212°. Wie *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[2] fanden, bildet sich bei dieser Umsetzung lediglich das 2,2′-Dioxy-4,5-4′,5′-tetramethyldiphenylmethan (VI), während das bei 212° schmelzende Produkt als Dreikernverbindung IX erkannt wurde.

Die Konstitution des Dioxydiphenylmethanderivates VI wurde auf Grund der besonderen Reaktionsfähigkeit der Kernstelle 6 im 3,4-Dimethylphenol (I) als gesichert angesehen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Annahme.

Durch Bromierung des Dioxydiphenylmethans VI wurde ein Dibromkörper VIII erhalten, dem die Konstitution eines 2,2′-Dioxy-3,3′-dibrom-4,5-4′,5′-tetramethyldiphenylmethans zukommt. Die Verbindung VIII wurde auch durch Umsetzung des nach *K. v. Auwers* und *van de Rovaart*[3] dargestellten 2-Oxy-3-brom-4,5-dimethylbenzylbromides (III) mit as. o-Xylenol I und Bromierung des so erhaltenen Bromkörpers VII aufgebaut.

Der Dibromkörper des bei der Kondensation von 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohol (II) mit 3,4-Dimethylphenol (I) auch möglichen 2,2′-

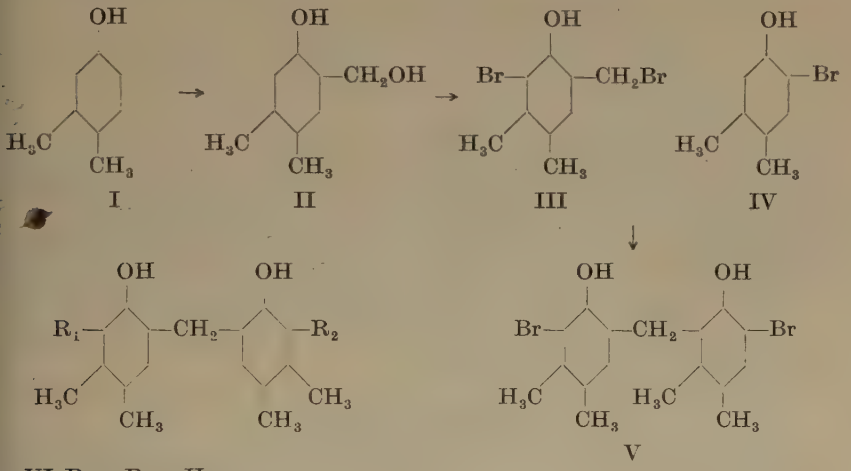
---

[1] *G. T. Morgan* und *N. J. L. Megson*, Chem. Zbl. **1934 I**, 1937.

[2] Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. III. Mittlg. Mh. Chem. **80**, 295 (1949).

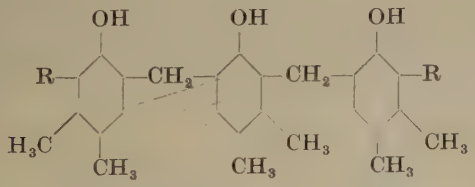
[3] Liebigs Ann. Chem. **302**, 106 (1898).

Dioxy-4,5-5′,6′-tetramethyldiphenylmethans (V) konnte durch Umsetzung von 2-Oxy-3-brom-4,5-dimethylbenzylbromid (III) mit 2-Brom-4,5-dimethylphenol (IV) synthetisiert werden. Im Gegensatz zur Verbindung VIII, die bei 142,5° schmilzt, weist die Verbindung V einen Schmp. von 162° auf.



VI $R_1 = R_2 = H$
VII $R_1 = Br$ $R_2 = H$
VIII $R_1 = R_2 = Br$

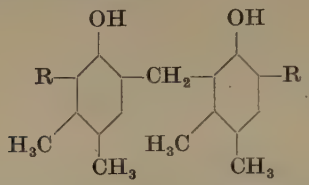
Die Struktur der Dreikernverbindung IX, die sowohl aus dem Diphenylmethanprodukt (VI) mit dem Xylenolalkohol II als auch aus dem 2,6-Dimethylol-4,5-dimethylphenol mit 3,4-Dimethylphenol (I) erhalten wurde, ist demnach gesichert. Da die Molekulargewichtsbestimmung auf experimentelle Schwierigkeiten stieß, wurde das Dibromderivat X dargestellt.



IX R = H
X R = Br

Nicht gesichert war hingegen die Konstitution des bei alkalischer Kondensation von 3,4-Dimethylphenol (I) mit Formaldehyd erhaltenen Diphenylmethandialkohols XI. Als wahrscheinlich wurde von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[2] die Formulierung als 2,2′-Dioxy-3,3′-dioxymethyl-5,6-5′,6′-tetramethyldiphenylmethans angesehen. Durch Behandeln des Diphenylmethandialkohols XI mit Bromwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff konnte ein Dibrommethylderivat XII erhalten werden, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff nicht das von uns er-

wartete, bereits von *Th. Zincke* und *C. v. Hohorst*[4] dargestellte 2,2'-Dioxy-3,5,6,3',5',6'-hexamethyldiphenylmethan (Schmp. 170°) ergab, vielmehr schmolz das auf diesem Wege erhaltene Dioxyhexamethyldiphenylmethan XIII bei 146°.



XI R = $-CH_2OH$
XII R = $-CH_2Br$
XIII R = $-CH_3$

Daß es sich bei der Verbindung XI nicht um einen Abkömmling des 2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethans VI handeln konnte, bewiesen schon *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[2] durch Kupplung der genannten Verbindungen. Die erhaltenen Bisbenzolazokörper schmolzen bei 218, bzw. 205°. Demnach kann dem Diphenylmethandialkohol XII nur die asymmetrische Struktur eines 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-4,5-5',6'-tetramethyldiphenylmethans (XIII) zukommen.

Experimenteller Teil.

1. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-4,5-5',6'-tetramethyldiphenylmethan (V).*

1 g Pseudobromid III wurde mit Bromphenol IV 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die braune Masse erstarrte nach dem Erkalten kristallin. Das Rohprodukt wurde mit Gasolin ausgekocht und der Rückstand aus verd. Alkohol umkristallisiert. Verwachsene Prismen, Schmp. 162°. Misch-Schmp. mit VIII 122°, mit X 138°.

$C_{17}H_{18}O_2Br_2$. Ber. C 49,30, H 4,38, Br 38,59.
Gef. C 49,80, H 4,25, Br 38,41.

2. *2,2'-Dioxy-3-brom-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (VII).*

1,8 g Pseudobromid III und 1,5 g Xylenol I wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 15 ccm 20%iger Schwefelsäure versetzt und 50 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach Wasserzusatz schied sich das Reaktionsprodukt kristallin ab und wurde mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Stäbchen, Schmp. 167° u. Zers.

$C_{17}H_{19}O_2Br$. Ber. C 60,90, H 5,71, Br 23,84.
Gef. C 61,17, H 5,56, Br 23,70.

3. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (VIII).*

a) 0,72 g Monobromkörper VII wurden in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbad tropfenweise mit der äquimolaren Menge Brom (gelöst in 10 ccm CCl_4) versetzt. Das orangegelbe Reaktionsprodukt wurde mit Tierkohle behandelt und nach Filtrieren das Lösungsmittel im Vak. der Wasserstrahlpumpe abgedunstet. Die nach Um-

[4] Liebigs Ann. Chem. **353**, 363 (1907).

kristallisieren aus Methylcyclohexan, bzw. Alkohol-Wasser erhaltenen Lancetten schmolzen bei 143°.

b) 2 g 2,2′-Dioxy-4,5,4′,5′-tetramethyldiphenylmethan (VI) wurden mit der doppeltmolaren Menge Brom in der oben beschriebenen Weise behandelt. Farblose Lancetten aus Alkohol, Schmp. 143°; Misch-Schmp. mit der nach a erhaltenen Substanz 143°.

$C_{17}H_{18}O_2Br_2$. Ber. C 49,30, H 4,38, Br 38,59.
Gef. C 49,45, H 4,36, Br 38,82.

4. *2,6-Bis(2-oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzyl)-3,4-dimethylphenol (X).*

2,6 g Dreikernverbindung IX wurden in CCl_4 gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbad tropfenweise mit der doppeltmolaren Menge Br_2 (in CCl_4) versetzt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das nach 12 Stdn. kristallin erstarrte. Der Kristallbrei wurde in CCl_4 aufgenommen, mit Tierkohle behandelt und nach nochmaligem Verdunsten des Lösungsmittels aus Methylcyclohexan bzw. verd. Alkohol kristallisiert. Nadelpolster, Schmp. 164°.

$C_{26}H_{28}O_3Br_2$. Ber. C 56,95, H 5,15, Br 29,15.
Gef. C 57,46, H 5,23, Br 29,46.

5. *2,2′-Dioxy-3,3′-dibrommethyl-4,5,5′,6′-tetramethyldiphenylmethan (XII).*

1,9 g Diphenylmethandialkohol XI wurden in 100 ccm CCl_4 aufgeschlämmt und HBr eingeleitet. Unter allmählichem Lösen des Ausgangskörpers schied sich das Brommethylprodukt XII kristallin ab. Feine Nadeln aus Benzol, Schmp. 170° u. Zers.

$C_{19}H_{22}O_2Br_2$. Ber. C 51,60, H 5,02, Br 36,14.
Gef. C 51,79, H 5,10, Br 36,48.

6. *2,2′-Dioxy-3,4,5,3′,5′,6′-hexamethyldiphenylmethan (XIII).*

1 g Brommethylverbindung XII wurde in Äther gelöst, HCl bis zur Sättigung eingeleitet und mit Zinkstaub reduziert. Der Äther wurde abgegossen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers schied sich ein Öl ab, das durch Anreiben zur Kristallisation gebracht wurde. Die durch Umkristallisieren aus Methylcyclohexan bzw. verd. Alkohol erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 146°.

$C_{19}H_{24}O_2$. Ber. C 80,24, H 8,51.
Gef. C 80,44, H 8,25.

Identifizierung von Carbonylverbindungen als Carboxyphenylhydrazone.

Von
Stig Veibel.

Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule, Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

H. Zellner[1] hat über die Identifizierung von Carbonylverbindungen mittels der Carboxyphenylhydrazone, und zwar vornehmlich der o-Carboxyphenylhydrazone, berichtet[2]. Da wir früher mehrmals[3–9] die Verwendung dieser Substanzen empfohlen haben und wir im hiesigen Laboratorium seit zehn Jahren das p-Carboxyphenylhydrazin als wichtigstes Reagens zur quantitativen Bestimmung von Carbonylverbindungen in unserem Kursus der Identifizierung organischer Substanzen benutzen, möchte ich die Mitteilung *Zellners* durch einige Erfahrungen ergänzen.

Unserer Meinung nach ist das p-Carboxyphenylhydrazin von den drei Carboxyphenylhydrazinen das am besten geeignete Reagens. Von den drei Aminobenzoesäuren, die die Ausgangsmaterialien zur Darstellung der drei Carboxyphenylhydrazine sind, ist zwar die Anthranilsäure die leichtest zugängliche und die billigste; aber auch die p-Aminobenzoesäure

---

[1] *H. Zellner*, Mh. Chem. **80**, 330 (1949).

[2] Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich hervorheben, daß die Arbeit Dr. *Zellners* zu einer Zeit ausgeführt wurde, wo meine erste Arbeit noch nicht erschienen war.

[3] *S. Veibel* und *N. Hauge*, Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1506 (1938).

[4] *S. Veibel*, *Aa. Blaaberg* und *H. H. Stevns*, Dansk Tidsskr. Farmac. **14**, 184 (1940).

[5] *S. Veibel* und *Th. Vrang*, Dansk Tidsskr. Farmac. **17**, 112 (1943).

[6] *S. Veibel*, Acta chem. scand. **1**, 54 (1947).

[7] *S. Veibel* und *H. Willumsen Schmidt*, Acta chem. scand. **2**, 545 (1948).

[8] *S. Veibel* und *N. H. Arnfred*, Acta chem. scand. **2**, 914, 921 (1948).

[9] *S. Veibel*, *Ib Refn* und *A. Friediger*, Acta chem. scand. **2**, 927 (1948).

ist als Zwischenprodukt bei der Anästhesin-Darstellung einigermaßen leicht zugänglich. Das o-Carboxyphenylhydrazin ist aber, wie schon von *E. Fischer*[10] hervorgehoben und von uns in einer der erwähnten Mitteilungen[4] bestätigt wurde, nicht besonders stabil, da die Carboxylgruppe und die Hydrazingruppe leicht miteinander unter Lactambildung reagieren; das dadurch entstandene Benzpyrazolon-(3) ist so stabil, daß es nicht mit Carbonylgruppen reagiert, da nicht genügend o-Carboxyphenylhydrazin im Gleichgewicht vorhanden ist. Die beiden anderen Carboxyphenylhydrazine sind zu einer derartigen Pyrazolonbildung nicht fähig.

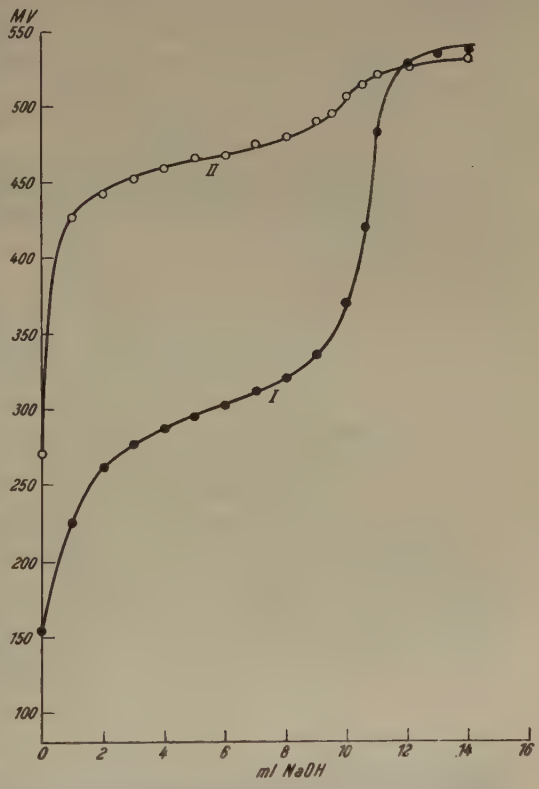


Abb. 1. Elektrometrische Titration von o-Carboxyphenylhydrazin und von Benzpyrazolon-(3). Kurve I. o-Carboxyphenylhydrazin. Kurve II. Benzpyrazolon-(3).

Wenn ein o-Carboxyphenylhydrazinpräparat vorliegt, kann man durch elektrometrische Titration untersuchen, ob Lactambildung stattgefunden hat oder nicht. Das o-Carboxyphenylhydrazin läßt sich scharf als eine einbasische Säure titrieren (das Chlorhydrat als eine zweibasische Säure), das Benzpyrazolon-(3) dagegen verbraucht zwar ein Äquivalent Base, aber wie andere 3-Pyrazolone[11] erst bei einem p_H von etwa 10 bis 11. Abb. 1 zeigt die Titrierungskurven für o-Carboxyphenylhydrazin (I) und für Benzpyrazolon-(3) (II).

Bei α-Hydroxyaldehyden und -ketonen begegnet man denselben Schwierigkeiten wie mit anderen Hydrazinderivaten[5]. Über die Komplikationen, die bei anderen Typen von Hydroxycarbonylverbindungen

---

[10] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 680 (1880).

[11] *S. Veibel* und *J. Kjaer*, Ber. 6. Nord. Kemikerm. Lund 1947, S. 287. 1948.

und bei Diketonen oder Ketonsäuren und Ketonsäureestern auftreten können, siehe besonders *S. Veibel*[6], und zwar S. 57 bis 60.

Bei der Reaktion zwischen o-Carboxyphenylhydrazin und β-Ketonsäureester können besondere Schwierigkeiten auftreten[8–10]. Wie mit Phenylhydrazin werden sehr leicht Pyrazolone statt Phenylhydrazone gebildet. Die Pyrazolone können aber unter weiterem Ringschluß noch ein Molekül Wasser abgeben, wobei die zuerst von *A. Michaelis* und *C. Eisenschmidt*[12,13] untersuchten Pyrazo-iso-cumarazone gebildet werden. Die Aufklärung der verwickelten Konstitutionsprobleme dieser Verbindungen ist noch nicht beendet.

Von den von *Zellner* dargestellten o-Carboxyphenylhydrazonen haben wir früher[4] für Azeton-o-carboxyphenylhydrazon Schmp. 177 bis 178° (*Zellner* 171 bis 172,5°) und für Benzaldehyd-o-carboxyphenylhydrazon 228 bis 229° (*Zellner* 218°) gefunden.

Wenn die Carboxyphenylhydrazone zur Äquivalentgewichtsbestimmung benutzt werden, ist zu beachten, daß bei aromatischen, im Phenylkern mit Hydroxylgruppen substituierten Carbonylverbindungen Schwierigkeiten bei der Titration eintreten können, wenn Indikatoren benutzt werden. Erstens lassen sich die Phenolgruppen in der äthanolischen Lösung beim Umschlagspunkt des Phenolphthaleins teilweise mittitrieren, und zweitens bilden sich bei den Carboxyphenylhydrazonen der di- und tri-hydroxysubstituierten Carbonylverbindungen dunkelgefärbte Niederschläge oder Lösungen, die die Feststellung des Umschlagspunktes unmöglich machen. Diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn die Titration als potentiometrische Titration durchgeführt wird; man kann außerdem aus der Lage und der Form der Titrationskurven gewisse Rückschlüsse auf Position und Zahl der Phenolgruppen ziehen[7].

Zusammenfassung.

Unter Bezug auf die Veröffentlichung *H. Zellners*[1] über die Identifizierung von Aldehyden als Carboxyphenylhydrazone wird auf eigene frühere Veröffentlichungen hingewiesen; außerdem werden einige Komplikationen, die eintreten können, erwähnt.

[12] *A. Michaelis* und *C. Eisenschmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2228 (1904).

[13] *A. Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. **373**, 129 (1910).

Über die Zersetzlichkeit von Titan(III)-sulfat-Lösungen und deren Stabilisierung durch Eisen(II)-Ionen.

Von

F. Bischoff.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Einleitung und Problemstellung.

Die Erscheinung, daß Cr(II)-Salze in wäßrigen Lösungen auch unter absolutem Luftausschluß spontan, wenn auch nicht sehr rasch, in Cr(III)-Salze übergehen und gleichzeitig Wasserstoff entwickeln, ist allgemein bekannt. Weniger bekannt ist, daß auch Ti(III)-Salzlösungen nicht stabil sind und ein Gleichgewicht entsprechend der Gleichung

$$Ti^{\cdots} + H^{\cdot} \rightleftarrows Ti^{\cdots\cdot} + H$$

besteht. Dieses Gleichgewicht braucht zu seiner Einstellung in den praktisch vorliegenden Fällen ziemlich lange und kann nur mit Hilfe von Katalysatoren, wie Platinschwarz oder ähnlichem, erreicht werden.

Diethelm und *Förster*[1] haben zuerst gezeigt, daß zu 100% reduzierte Titansalzlösungen an platiniertem Platindraht Wasserstoff entwickeln und daß dieser Vorgang bei den von ihnen gewählten Konzentrationen an Titansulfat und Schwefelsäure bei einem Reduktionsgrad von zirka 90% zum Stillstand kam. Umgekehrt konnten sie zeigen, daß durch Einleiten von Wasserstoff in eine Ti(IV)-Lösung an einem platinierten Platindraht Reduktion eintrat. Letzterer Versuch wurde nach 24 Tagen abgebrochen, nachdem ein Reduktionsgrad von zirka 82% erreicht war.

Obigen Angaben zufolge könnte z. B. empfohlen werden, bei der Titanometrie in der Maßanalyse am besten mit einer Titan(III)-Salzlösung zu arbeiten, welche ein Verhältnis von $Ti^{\cdots\cdot}/Ti^{\cdots}$ wie 1 : 4 hat.

[1] *B. Diethelm* und *F. Förster*, Z. physik. Chem. **62**, 129 (1908).

Hingegen wird bei der oxydimetrischen Bestimmung von Titan der reduzierten Ti(III)-Lösung ein besonderes Augenmerk zu gelten haben, denn es scheint möglich, daß der Reduktionsgrad trotz peinlichstem Luftausschluß während des Hantierens zurückgeht. In der Tat hat die maßanalytische Titanbestimmung den Ruf der Unsicherheit[2, 3]. Der Kniff, sofort nach der Reduktion die Titan(III)-Salzlösung mit überschüssiger Fe(III)-Salzlösung umzusetzen, hat sich als sehr wertvoll erwiesen[4, 5]. Voraussetzung der quantitativen Erfassung des Titans ist jedoch seine vorangehende 100%ige Reduktion und Beständigkeit bis zur Umsetzung mit Fe(III)-Sulfat.

Da diese Bedingungen außer vom rein analytischen von ganz allgemeinem chemischem Unteresse schienen, wurden zur Klärung der Sachlage Versuche angestellt, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden.

2. Darstellung der Ti(III)-Sulfatlösungen.

Die verwendeten Titan(IV)salzlösungen wurden aus Titandioxyd p. a. von *E. Merck*, Darmstadt, durch Aufschließen mit $(NH_4)_2SO_4$ und Schwefelsäure ($d = 1{,}84$) und entsprechendem Verdünnen mit destill. Wasser hergestellt. Zur Überführung des Titans in die 3wertige Stufe wurde die elektrolytische Reduktion gewählt.

Als Elektrolysiergefäß diente ein Glaszylinder von 14 cm Höhe und 6 cm Durchmesser. Er war durch einen Gummistopfen verschließbar, der entsprechende Bohrungen hatte. In der Mitte war eine poröse Tonzelle, in welche eine Platinspirale als Anode führte; durch seitliche Bohrungen waren ein Kupferdraht, an dem die Kathode aus Kupferblech angelötet war, und die Wasserstoffzu- und -ableitungen luftdicht hindurchgeführt. Zur Probenentnahme war ein durch einen kleinen Gummistöpsel verschlossenes Loch vorhanden. Der zur Fernhaltung der Außenluft durchgeleitete Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und vor Eintritt in den Kathodenraum über glühendes Kupfer und eine Waschflasche mit Schwefelsäure von der gleichen Konzentration wie im Elektrolyten geleitet. Die umgesetzte Elektrizitätsmenge betrug stets mindestens 5 Amperestunden, womit die Sicherheit der vollständigen Reduktion des gesamten Titans im Kathodenraum zu 100% gewährleistet war. Die Stromdichte D_k betrug 0,01 Amp/cm².

In den Kathodenraum wurden stets 200 ccm schwefelsaure Titansulfatlösung eingefüllt, welche bezüglich des H_2SO_4-Gehaltes 6fach normal war und 2 g TiO_2 enthielt. In den Anodenraum, die Tonzelle, kam reine 6 n H_2SO_4, wobei darauf geachtet wurde, daß die beiden Flüssigkeitsniveaus die gleiche Höhe hatten. Der Wasserstoff — wie oben geschildert zugeführt und durch ein in Wasser tauchendes Ableitungsrohr abgeleitet — diente außer zur Aufrechterhaltung eines sauerstofffreien Gasraumes zur Durchmischung des Katholyten.

---

[2] *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl.

[3] *Abegg*, Handbuch der anorganischen Chemie.

[4] *H. D. Newton*, Z. anorg. allg. Chem. **57**, 278 (1908).

[5] *G. E. F. Lundel* und *H. B. Knowles*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2620 (1924); Chem. Zbl. **1924 I**, 2804.

Nach der vollständigen Reduktion wurden vom Katholyten jeweils 20 ccm = 0,2 g TiO_2 entnommen und Titrationsversuche unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, welche in der folgenden Übersicht angeführt sind. Gleichzeitig mit jeder Versuchsserie wurden zur Kontrolle Proben für die gravimetrische Bestimmung des Titans entnommen, welche als Sollwert dienten. Letztere hielten sich in ganz engen Grenzen und entsprachen praktisch der angewendeten Ausgangsmenge des TiO_2. Die Pipetten, mit denen die Proben entnommen wurden, waren stets vorher mit CO_2 gut gespült worden.

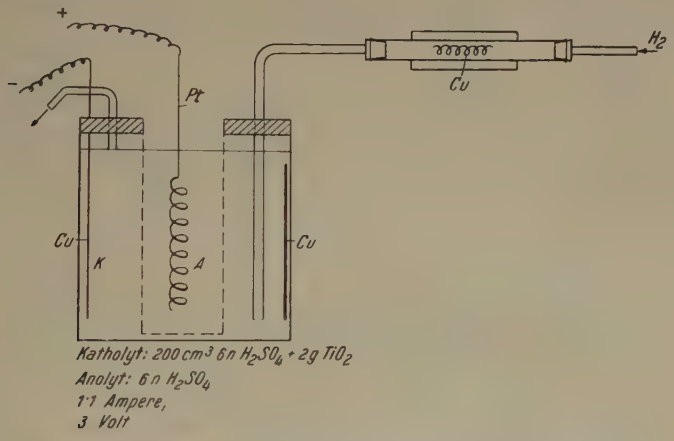


Abb. 1. Katholyt: 200 ccm 6 n H_2SO_4 + 2 g TiO_2. Anolyt: 6 n H_2SO_4. 1,1 Ampere; 3 Volt.

3. Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse bei der verschiedenen Behandlung der entnommenen Proben sind in der folgenden Übersicht (Tabelle 1, S. 336 f.) zusammengestellt.

4. Auswertung der Ergebnisse.

Aus der Übersicht des vorigen Abschnittes ist zu entnehmen, daß man bei der direkten Titration mit n/10 $KMnO_4$ einerseits und jener mit n/10 $Fe_2(SO_4)_3$ unter Verwendung von KCNS als Indikator anderseits die gleichen Ergebnisse erhält. Die Vorsichtsmaßregel, welche auch *Newton*[4] bereits einhielt, die reduzierte Titan(III)-Lösung sofort in überschüssige $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung einfließen zu lassen, kann ebenfalls nur empfohlen werden. Richtige Resultate erhält man ferner, wenn man die Lösungen in nicht zu verdünntem Zustand erzeugt. Der Säuregrad von zirka 6normal hat sich auch hinsichtlich der Vermeidung einer Hydrolyse dieser hochprozentigen Lösungen als zweckmäßig erwiesen. Daß die weitere Verdünnung solcher Lösungen bedenklich ist, zeigt Versuch 11. Besonders gefährlich ist das Erwärmen oder gar Kochen verdünnter Ti(III)-Lösungen, wie man aus den Versuchen 16, 18, 19, 21

Tabelle 1.

Nr.	Art der Behandlung	Titriert ccm n/10 Lösung	Gefunden vom Sollwert Mol.-%
1	20 ccm Probe (= 0,2 g TiO_2) in 30 ccm n/10 $Fe_2(SO_4)_3$ einfließen lassen und mit n/10 $KMnO_4$ titriert	24,99	99,95
2	Probe direkt mit n/10 $KMnO_4$ titriert.....	24,97	99,90
3	Probe wie 1.....	24,97	99,90
4	Probe wie 2.....	24,80	99,20
5	Probe wie 1.....	24,98	99,92
6	Probe wie 2.....	24,85	99,40
7	Probe direkt mit n/10 $Fe_2(SO_4)_3$ titriert	24,82	99,30
8	Probe wie 1.....	24,95	99,80
9	Probe + 200 ccm ausgekochtes H_2O und mit $KMnO_4$ titriert.....	24,95	99,80
10	Probe unverdünnt titriert wie 2.....	24,93	99,72
11	Probe + 200 ccm H_2O 1 Std. stehen gelassen, dann titriert mit $KMnO_4$	23,95	95,80
12	Probe unverdünnt titriert wie 1.....	24,90	99,60
13	Probe + Zn-Stab 10 Min. eingehängt, dann wie 2 ..	24,90	99,60
14	Probe + 200 ccm ausgek. H_2O, dann wie 13.....	24,85	99,40
15	Probe unverdünnt titriert wie 2.....	24,87	99,50
16	Probe + 200 ccm 3 n H_2SO_4 aufgekocht, heiß titriert	23,90	95,60
17	Probe unverdünnt erhitzt bis zum Sieden, nach dem Auskühlen titriert mit n/10 $Fe_2(SO_4)_3$	24,90	99,60
18	Probe + 200 ccm ausgekocht. H_2O erhitzt zum Sieden, nach dem Auskühlen titriert mit $Fe_2(SO_4)_3$ (n/10)	23,90	95,60
19	Probe wie 18.....	24,70	98,80
20	Probe unverdünnt aufgekocht, abgekühlt, titriert ...	24,95	99,80
21	Probe + 200 ccm H_2O aufgekocht, abgekühlt, titriert mit $Fe_2(SO_4)_3$ (n/10)	24,23	96,92
22	Probe + 200 ccm H_2O + 20 ccm konz. H_2SO_4 + 4 g Fe, nach Lösen des Fe aufgekocht, abgekühlt, titriert	25,00	100,00
23	Probe wie 7.....	24,98	99,92
24	4 g Fe + 200 ccm H_2O + 10 ccm konz. H_2SO_4 in der Wärme gelöst, auskühlen lassen + 20 ccm Probe aufgekocht, abgekühlt titriert	24,99	99,95
25	25 g $ZnSO_4 \cdot 7$ aqu + 200 ccm H_2O + 10 ccm konz. H_2SO_4 + 20 ccm Probe kurz aufgekocht, auskühlen lassen, titriert. $Fe_2(SO_4)_3$	23,90	95,60
26	20 g $CdSO_4$ + 10 ccm konz. H_2SO_4 + 200 ccm H_2O, dann wie 25.....	23,70	94,80
27	10 g $NiCO_3$ + 200 ccm H_2O + 10 ccm konz. H_2SO_4, weiter wie 25.....	23,80	95,20
28	25 g $MnSO_4$ + 200 ccm H_2O + 10 ccm konz. H_2SO_4, weiter wie 25.....	24,10	96,40
29	0,5 g Fe + 200 ccm H_2O + 10 ccm H_2SO_4 in der Wärme gelöst, auskühlen lassen + 20 ccm Probe aufgekocht, abgekühlt, titriert	24,80	99,20
30	1 g Fe + 200 ccm H_2O + wie 29	24,95	99,80

Nr.	Art der Behandlung	Titriert ccm n/10 Lösung	Gefunden vom Sollwert Mol.-%
31	4 g Fe + wie 30 5 Min. lebhaft gekocht, abgekühlt, titriert	24,90	99,60
32	Probe unverdünnt wie 7	24,98	99,92
33	25 g $ZnSO_4 \cdot 7$ aqu wie 25	23,60	94,40
34	Probe + 200 ccm H_2O + 20 ccm konz. H_2SO_4 5. Min. gekocht, abkühlen lassen, titriert	23,40	93,60
35	20 g $CdSO_4$ + wie 26	23,50	94,00
36	10 g $NiCO_3$ + wie 27	24,1	96,40
37	25 g $MnSO_4$ + wie 28	24,0	96,00
38	Probe + 200 ccm H_2O + 25 ccm konz. H_2SO_4, 5 Min. gekocht, abgekühlt, titriert	24,00	96,00
39	0,5 g Fe + wie 29	24,70	98,80
40	4 g Fe + wie 31	24,88	99,52

ersehen kann. Bei Versuch 22 und 24 fällt auf, daß ein Erwärmen bzw. kurzes Aufkochen verd. Lösungen in Gegenwart von Eisen(II)-Ion offenbar zulässig ist, gleichgültig, ob das Eisen(II)-Sulfat bereits vorhanden war oder durch Auflösen von Eisenmetall in der sauren Titanlösung erst gebildet wurde. Es wurde deshalb untersucht, ob auch die Gegenwart anderer Kationen den gleichen hemmenden Einfluß auf den Rückgang des Reduktionsgrades der Lösungen beim Aufkochen hat. Versuche mit Zusatz von Zinksulfat (25, 33), Cadmiumsulfat (26, 35), Nickelsulfat (27, 36) und Mangansulfat (28, 37) ergaben, daß sie den Rückgang des Reduktionsgrades beim Aufkochen nicht wesentlich beeinflussen können. Derselbe schwankt hier wie ohne Zusatz zwischen 1,5 bis 6%.

Demgegenüber zeigen die Versuche mit Fe(II)-Sulfatzusatz einen großen Einfluß. Der Rückgang des Reduktionsgrades hält sich in den engen Grenzen von 0 bis 1,2%, je nachdem, wie groß die Konzentration an Fe(II)-Ionen in der Lösung ist (22, 24, 29, 30, 31, 39, 40). Es sei hier noch erwähnt, daß die Zugabe von Fe(II)-Ion nur in Form von metallischem Eisen erfolgen konnte, weil *Mohr*sches Salz oder festes Eisen(III)-Sulfat immer etwas Eisen(III) enthielten und bei der hier angewendeten Titration mit n/10 $Fe_2(SO_4)_3$ ganz falsche Werte geliefert hätten.

Bei Verwendung von mindestens 4 g Eisen und den sonst üblichen Titrationsbedingungen konnte sogar ohne weiteres 5 Min. lebhaft gekocht werden (31, 40), ohne daß mehr als 0,4% Reduktionsrückgang der Ti(III)-Lösung eingetreten wäre.

Man sieht, daß in Übereinstimmung mit den bereits in der Einleitung geschilderten Beobachtungen von *Diethelm* und *Förster* mit einer Zersetzlichkeit der vollständig reduzierten Titan(III)-Salzlösungen zu rechnen

ist. Dieselbe kann sich schon beim Auflösen von Zink in der Wärme bemerkbar machen. Besonders das Kochen zwecks vollständigen Lösens der oft sehr träge reagierenden Zinksorten muß unterlassen werden.

Da sich bei der Verwendung von metallischem Eisen als Reduktionsmittel[6] diese Erscheinung weitgehend zurückdrängen ließ, muß angenommen werden, daß das Eisen(II)-Ion elektrochemisch oder katalytisch die Oxydation des Titan(III)-Ions hemmt und es somit stabilisiert.

Zusammenfassung.

Fußend auf der Beobachtung von *Diethelm* und *Förster*, daß eine vollständig reduzierte Ti(III)-Salzlösung an einer platinierten Platinelektrode Wasserstoff abscheidet, sowie auf dem Umstand, daß bei maßanalytischen Titanbestimmungsmethoden oft Unstimmigkeiten auftreten, wurde die Zersetzlichkeit von Ti(III)-Salzlösungen untersucht. Es konnte insbesondere durch Verdünnen und Erwärmen solcher Lösungen eine Zersetzung von 1,5 bis 6 Mol.-% in wenigen Minuten beobachtet werden. Während, wie bereits früher vom Verfasser gefunden wurde, Eisen(III)-Ionen die Beständigkeit erhöhen oder gewährleisten, sind Zusätze anderer Metallionen, wie Zn, Cd, Ni, Mn, ohne Einfluß.

---

[6] *F. Bischoff*, Z. analyt. Chem. **130**, 195 (1950).

Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodion.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 18. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die Überlegungen, die ich kürzlich[1] über ein System angestellt habe, in welchem Oxydation von Salpetrigsäure zu Salpetersäure durch Jod vorgelegen war, führten mich zur Frage nach dem Mechanismus des gegenläufigen Vorganges, wie dieser in der im Titel genannten Reaktion vorliegt, nämlich der Reduktion von Salpetersäure zu Salpetrigsäure durch Jodion:

$$HNO_3 + 2\,HJ \rightarrow HNO_2 + J_2 + H_2O, \qquad (I)^2$$

eine Umsetzung, die in irgend stärker saurer Lösung in der Tat in der angegebenen Richtung vor sich geht.

Merkwürdigerweise liegt, soweit mir bekannt, über den Verlauf dieser Reaktion nur eine sehr spärliche Literatur vor, im Grunde genommen nur eine einzige Arbeit[3], seit deren Publikation nahezu ein halbes Jahrhundert verstrichen ist, stammend aus dem *Ostwald*schen Institute, also aus der Frühzeit der chemischen Geschwindigkeitslehre, die für die Aufklärung dieser, wie wir sehen werden, immerhin komplizierten Umsetzung naturgemäß nicht voll gerüstet sein konnte. Nach unseren heutigen Kenntnissen indessen scheint die Auseinanderfaltung der Reaktionslinien, die sich zu der genannten Reaktion vereinigen, so naheliegend zu sein, daß ich sie im folgenden skizzieren möchte, unbeschadet des Umstandes, daß die Prüfbarkeit an experimentellem Material zur Zeit lückenhaft ist.

Zwei Merkmale sind es insbesondere, die die Untersuchung *Eckstädts*, an die der Verfasser ein kaum gewöhnliches Maß an Sorgfalt und Mühe aufgewendet hat, kennzeichnen, beide negativer Natur: Mangel an

[1] Mh. Chem. **81**, 7 (1950).

[2] $\Delta F = -17358$ cal (25°).

[3] *A. Eckstädt*, Z. anorg. allg. Chem. **29**, 51 (1902).

Reproduzierbarkeit von (I) und Mangel an durchsichtigen stöchiometrischen Beziehungen. Den ersteren Umstand schreibt *Eckstädt* „Keimen" in Luft, Lösungen, an Gefäßwänden zu, die trotz aller Behelfe nicht völlig ausgeschlossen werden konnten; für den letzteren Umstand wird der Einfluß von Luft verantwortlich gemacht, wiewohl Ausschluß von Luft das Reaktionsbild in seinen Hauptzügen nicht wesentlich zu ändern vermochte.

Überlegt man nun, ob und wie die Molekülgattung HNO_3 gemäß (I) mit J^- zu reagieren vermag, so kann nach vielfachen Erfahrungen betreffend die Kinetik der Salpetersäure eine direkte Umsetzung wohl als ausgeschlossen gelten; ist die Umsetzung aber eine indirekte, so wird, in Hinblick auf diese Erfahrungen[4], über die Natur des Zwischenstoffes — *salpetrige Säure* — kaum ein Zweifel bestehen. *Eckstädts* „Keime" sind die mannigfaltigen, in Luft, Wasser, an Gefäßwänden befindlichen Stäube und Partikelchen, die HNO_3 spurenweise zu HNO_2 zu reduzieren und auf diesem Wege den maßgeblichen Zwischenstoff in zufälliger, unkontrollierbarer Weise zu bilden vermögen. Wohl setzte auch *Eckstädt* in gleichsam instinktiver Beurteilung der Sachlage seinen HNO_3—HJ-Systemen vielfach HNO_2 zu, eine durchaus zutreffende Maßnahme, die aber ihrerseits bei Nichteinhaltung gewisser, inzwischen bekanntgewordener Vorsorgen[5] nicht nur ein weiteres Maß an Instabilität mit sich bringt, sondern auch, der automatischen HNO_2-Bildung durch (I) zuvorkommend, eine allerdings unvermeidliche Komplikation schafft, indem die Folgereaktion — von *Eckstädt* nicht erkannt — der Bildung von Jod nicht nur seitens der Salpetersäure, sondern auch seitens der Salpetrigsäure:

$$2\,HNO_2 + 2\,HJ \rightarrow 2\,NO + J_2 + 2\,H_2O, \qquad \text{(II)}^6$$

gleichzeitig zur Parallelreaktion wird. Unter Bedingungen, unter denen (II) sehr viel schneller verläuft als (I), wird (I) durch (II) sehr stark gebremst, so daß, mag HNO_2 nun absichtlich zugesetzt oder zufällig gebildet sein, einer schnellen Entbindung von Jod eine sehr viel langsamere, über einen langen Zeitraum sich erstreckende Jodentwicklung folgt, ein Verhalten, das graphisch, in Form einer Jod-Zeit-Kurve, besonders deutlich zum Ausdruck kommt: fast alle *Eckstädt*schen Versuche geben nach einem sehr steilen Kurvenanstieg einen so flachen Kurvenverlauf, daß man nahezu den Eindruck einer Unstetigkeit gewinnt.

Kann solcherart das Eintreten von HNO_2 in den Reaktionsverlauf

[4] Siehe z. B. *E. Abel, H. Schmid* und *J. Weiß*, Z. physik. Chem., Abt. A **147**, 69 (1930).

[5] *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter *(S. Babad, E. Römer)*, Z. physik. Chem., Abt. A **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 430 (1928); **148**, 337 (1930).

[6] $\Delta F = -37758$ cal (25°).

von (I) wohl als gesichert gelten, so ergibt sich deren Rolle in Anlehnung an bekannte Umsetzungen[5] so ungezwungen, daß der folgende Mechanismus von (I):

$$\frac{\begin{array}{c} k;\ HNO_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O_4 + H_2O \quad [7] \\ \hline N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2 \\ 2\,(NO_2 + J^- \rightarrow NO_2^- + J) \\ 2\,J \rightleftarrows J_2 \quad [8] \\ 2\,(NO_2^- + H^+ \rightleftarrows HNO_2) \end{array}}{HNO_3 + 2\,HJ \rightarrow HNO_2 + J_2 + H_2O} \qquad (I)$$

wohl kaum in Frage steht, mit der ersten (langsamen) Stufe als geschwindigkeitbestimmendem Schritt:

$$\frac{d_I(J_2)}{dt} = \frac{d_I(HNO_2)}{dt} = -\frac{d(HNO_3)}{dt} = \frac{1}{2}\left(-\frac{d_I(J^-)}{dt}\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\left(-\frac{d_I(H^+)}{dt}\right)^{9} = \text{prop. } [NO_3^-]\,[NO^+] - \text{prop.}'\,[N_2O_4] = \quad [10]$$

$$= k\,[NO_3^-]\,[HNO_2]\,[H^+] - k'\,\frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2} \quad [5].$$

Der Zahlenwert von k liegt bei ionalen Konzentrationen von 0 bis etwa 1,1 zwischen 1,6 und 0,8 [(Mol/L)$^{-2}$ Min.$^{-1}$; 25° C], jener von k' ist $1{,}7 \cdot 10^{-4} + 4{,}1 \cdot 10^{-5} j$ [(Mol/L)$^{-1}$ Min.$^{-1}$; 25° C], bzw. $46 + 11\,j$ [(Mol/L)$^{-3}$ Atm.^{2} Min.$^{-1}$; 25° C], sofern j die ionale Konzentration bedeutet.

In der Folgereaktion (II) liegt HNO_2 nicht, wie in (I), als Reduktionsprodukt vor, sondern als Oxydans. Von den vier Linien, auf denen, wie ich kürzlich[11] auseinandersetzte, HNO_2 zu oxydieren vermag, entfällt die $NO + e \rightarrow NO^-$-Linie, da sie in weiterer Folge zu N_2O führt[12],

---

[7] Die geschwindigkeitbestimmende Stufe ist unterstrichen.

[8] Die vorangehende und diese Stufe können auch ersetzt werden durch

$$NO_2 + J^- \rightarrow NO_2^- + J,$$
$$NO_2 + J \rightarrow NO_2^- + J^+,$$
$$J^+ + J^- \rightleftarrows J_2.$$

[9] Unter Einbeziehung des $HNO_2 - H^+$ in (H^+); runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

[10] *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 449 (1949). S. auch *C. C. Addison* und *R. Thompson*, J. chem. Soc. London, **1949**, 211.

[11] *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 379 (1949).

[12] Nach *M. Lombard* [Bull. Soc. chim. France [4], **31**, 161 (1922)] ist das nach (II) entwickelte Gas, NO, unter Umständen zu einem allerdings nur sehr geringen Prozentsatz durch N_2O verunreinigt (s. andererseits Anm. 13); soweit letzteres der Fall ist, führt der Mechanismus wohl sicherlich über

$$NO + e \rightarrow NO^- \rightarrow HNO \rightarrow H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O.$$

nicht aber, gemäß (II), zu NO[13]. Den restlichen Oxydationslinien entspräche der folgende, sich in drei Parallelwegen auswirkende Mechanismus:

$$\underline{\gamma_1;\ 2\,(HNO_2 + J^- \rightarrow NO + J + OH^-)}\ ^{7}$$

$$2\,(HNO_2 \rightleftarrows NO^+ + OH^-);\quad \underline{\gamma_2^*;\ 2\,(NO^+ + J^- \rightarrow NO + J)}$$

$$2\,(2\,HNO_2\ ^{14} \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O);\quad \underline{\gamma_3^*;\ 2\,(NO_2 + J^- \rightarrow NO_2^- + J)}\ ^{15}$$

$$\underline{2\,(NO_2^- + H^+ \rightleftarrows HNO_2)}$$

$$\underline{2\,J \rightleftarrows J_2}\ ^{16}$$

$$2\,HNO_2 + 2\,HJ \rightarrow 2\,NO + J_2 + 2\,H_2O\ ^{17} \qquad \text{(II)}$$

Dieser Mechanismus führt zu der Geschwindigkeitsgleichung für (II):

$$\frac{d_{II}(J_2)}{dt} = \frac{1}{2}\left(-\frac{d_{II}(HNO_2)}{dt}\right) = \frac{1}{2}\left(-\frac{d_{II}(J^-)}{dt}\right) = \frac{1}{2}\left(-\frac{d_{II}(H^+)}{dt}\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{d(NO)}{dt} = [J^-]\left\{\gamma_1[HNO_2] + \gamma_2[HNO_2][H^+] + \gamma_3\frac{[HNO_2]^2}{[NO]}\right\} =$$

$$= [J^-][HNO_2]\left\{\gamma_1 + \gamma_2[H^+] + \gamma_3\frac{[HNO_2]}{[NO]}\right\}^{18}.$$

Zur Prüfung an der Erfahrung bietet sich, soweit ich sehe, auch diesbezüglich lediglich eine einzige Arbeit[19] dar, jene von *M. Bobtelsky*

---

[13] Nach *Johnston* und *Giauque* [J. Amer. chem. Soc. **51**, 3194 (1929)] ist unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln Reaktion (II) die Quelle reinsten Stickoxyds.

[14] Praktischer Bestand des Gleichgewichtes unbeschadet der Folgereaktionen wird vorausgesetzt.

[15] Es mag nicht ohne Interesse sein zu bemerken, daß die Reaktion

$$NO_2 + J^- \rightarrow NO_2^- + J$$

gemäß den hier entwickelten Anschauungen nach zwei verschiedenen Tempos verläuft, einerseits über $HNO_3 + HNO_2$, anderseits über die Zerfallsreaktion der salpetrigen Säure.

[16] Über eine gleichberechtigte Darstellung siehe Anm. 8.

[17] Die H_2O-Bildung ist nicht eigens vermerkt.

[18] γ_2 und γ_3 ergaben sich aus γ_2^* und γ_3^* durch Multiplikation mit den betreffenden, aus obigem Mechanismus leicht ableitbaren Gleichgewichtskonstanten. — In Gegensatz zu (I) vermag selbstverständlich (II) isoliert abzulaufen. Mit den weiter unten angeführten Bezeichnungen (S. 344) erhält man für den Fall hinreichenden Überschusses von Jodid (b) und Säure (h) über das Ausmaß des zur Zeit t in Freiheit gesetzten Jods (η Mole J_2) den Zusammenhang

$$\ln\frac{c}{c-2\eta} - \frac{\gamma_3\alpha_c}{\gamma_1 + \gamma_2\alpha_h h - \gamma_3\alpha_c}\ln\frac{\gamma_3\alpha_c c + 2(\gamma_1 + \gamma_2\alpha_h h - \gamma_3\alpha_c)\eta}{\gamma_3\alpha_c c} =$$

$$= 2\,\alpha_b\,\alpha_c\,(\gamma_1 + \gamma_2\,\alpha_h\,h)\,b\,t.$$

[19] Die Arbeiten von *G. Alsterberg* [Biochem. Z. **216**, 278 (1929)], *M. Dodé* [Bull. Soc. chim. France [5], **5**, 64 (1938); Ann. Chimie **9**, 88 (1938)], *J. Kenner* [Sci. J. Roy. Coll. Sci. **4**, 54 (1934)], die gleichfalls der Reaktion zwischen HNO_2 und HJ gelten, tragen zu dem hier diskutierten Gegenstand nicht Wesentliches bei.

und *D. Kaplan*[20], in der die Verfasser, allerdings in wenig ausführlicher Weise, die Kinetik der Umsetzung zwischen Nitrit und Jodid in essigsaurer Acetatlösung bei 10° C untersuchten, insbesondere zu dem Zwecke, den Einfluß von Katalysatoren auf diese Reaktion zu prüfen. Die Verfasser diskutieren ihre Ergebnisse in nicht richtiger Weise; sie finden scheinbar Monomolarität in bezug auf jede der beiden Reaktionskomponenten, übersehen aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit keineswegs symmetrisch hinsichtlich dieser Komponenten ist, so daß die Bimolarität der Reaktion nur eine scheinbare ist. Die Kinetik wäre vielmehr, sofern die wenigen Angaben als ausreichend erachtet werden, bei gegebener H^+-Konzentration in die Form zu kleiden:

$$\frac{d_{\Pi}(J_2)}{dt} = [J^-]\,(NO_2^-)\,\{\varkappa + \varkappa'\,(NO_2^-)\}$$

mit den Zahlenwerten ($[H^+] \doteq 9 \cdot 10^{-6}$): $\varkappa = 0{,}010$ $[(\text{Mol/L})^{-1}\,\text{Min.}^{-1}]$, $\varkappa' = 0{,}045$ $[(\text{Mol/L})^{-2}\,\text{Min.}^{-1}]$; 10° C; diese Beziehung fügt sich in den Rahmen des vorhin angeführten Mechanismus, denn da

$$[HNO_2] = \frac{[H^+]\,[NO_2^-]}{K_s},$$

(K_s = Dissoziationskonstante von HNO_2) wird gemäß obiger Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d_{\Pi}(J_2)}{dt} = \frac{1}{K_s}\,[J^-]\,[NO_2^-]\,[H^+]\left\{\gamma_1 + [H^+]\left(\gamma_2 + \frac{\gamma_3}{K_s}\,\frac{[NO_2^-]}{[NO]}\right)\right\} =$$

$$= [J^-]\,[NO_2^-]\,[H^+]\left\{\varkappa_1 + [H^+]\left(\varkappa_2 + \varkappa_3\,\frac{[NO_2^-]}{[NO]}\right)\right\},$$

also bei konstanter H^+- und NO[21]-Konzentration

$$= [J^-]\,[NO_2^-]\,\{\varkappa + \varkappa'\,[NO_2^-]\},$$

wobei bei hinreichend niedrigem $[H^+]$[22] ($\doteq 9 \cdot 10^{-6}$) $[NO_2^-]$ mit (NO_2^-) identifiziert werden kann.

Was die H^+-Abhängigkeit betrifft, so scheint aus den Angaben der Verfasser geschlossen werden zu können, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf (NO_2^-), im Rahmen der angestellten Versuche[23] etwas

---

[20] Z. anorg. allg. Chem. **189**, 234 (1930).

[21] Bei den bezüglichen Versuchen war die Lösung innerhalb kaum 1 Min. mit NO (von 1 Atm.) gesättigt [$[NO]_{1\,\text{Atm.}} = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ ((Mol/L); 25° C)].

[22] Die Lage des Gleichgewichtes von (I) (siehe Anm. 2) ist zu beachten, doch verschiebt sich dieses weitgehend nach rechts, falls, wie die Verfasser dies tatsächlich tun, das Reaktionsprodukt Jod durch Ausschütteln dauernd entfernt wird.

[23] Die Versuche waren unter Bedingungen angestellt, unter denen der $\frac{[NO_2^-]}{[NO]}$-Term stark zurücktritt.

schneller als proportional $[H^+]$ anwächst, wie dies gleichfalls in der obigen Beziehung zum Ausdruck kommt.

Dem dargelegten Mechanismus der HNO_2-J^--Reaktion dürfte demnach erhebliche Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden können. An Hand dieses Mechanismus suchte ich aus den spärlichen experimentellen Daten die Zahlenwerte für die Koeffizienten[24] der Geschwindigkeitsgleichung dieser Reaktion zu gewinnen; mehr als größenordnungsmäßige Richtigkeit dürfte allerdings den nachfolgenden Angaben nicht zukommen:

$$\gamma_1 + 9 \cdot 10^{-6}\,\gamma_2{}^{25} \sim 2\ [(\text{Mol/L})^{-1}\,\text{Min.}^{-1}];$$

$\gamma_3 \sim 1\ [(\text{Mol/L})^{-1}\,\text{Min.}^{-1}]$, bzw. $\sim 5 \cdot 10^{+2}\ [(\text{Mol/L})^{-2}\,\text{Atm.}\,\text{Min.}^{-1}]$;

$$\varkappa_1 + 9 \cdot 10^{-6}\,\varkappa_2 \sim 6 \cdot 10^{+3}\ [(\text{Mol/L})^{-2}\,\text{Min.}^{-1}];$$

$\varkappa_3 \sim 6 \cdot 10^{+6}\ [(\text{Mol/L})^{-3}\,\text{Min.}^{-1}]$, bzw. $\sim 3 \cdot 10^{+9}\ [(\text{Mol/L})^{-4}\,\text{Atm.}\,\text{Min.}^{-1}]$.

Reaktion (I) ist von Reaktion (II) nicht zu isolieren[26]; es bedarf daher zweier Bestimmungsstücke zur Verfolgung von (I)[27]. Sind a, b, c, h die analytischen Anfangskonzentrationen (Mol/L) an Salpetersäure, Jodid, salpetriger Säure und Gesamtsäure (H^+)[9], ξ bzw. η der Reaktionsfortschritt zur Zeit t, gemessen in Molen Jod (J_2) pro Liter, entwickelt von (I) bzw. (II), werden ferner in α_b, α_c und α_h alle jene Koeffizienten zusammengefaßt, die (J^-) in $[J^-]$[28], (HNO_2) in $[HNO_2]$ und (H^+) in $[H^+]$ überführen, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch die beiden simultanen Differentialgleichungen:

$$\frac{d\xi}{dt} = k\,\alpha_c\,\alpha_h\,(a-\xi)\,(c+\xi-2\eta)\,(h-2\xi-4\eta) - k'\,\frac{\alpha_c{}^4\,(c+\xi-2\eta)^4}{4\,\eta^2},$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \alpha_b\,\alpha_c\,(b-2\xi-2\eta)\,(c+\xi-2\eta)\left\{\gamma_1 + \gamma_2\,\alpha_h\,(h-2\xi-4\eta) + \right.$$

$$\left. + \gamma_3\,\frac{\alpha_c\,(c+\xi-2\eta)}{2\,\eta}\right\}$$

$$(J_2) = \xi + \eta.$$

Die HNO_2-Konzentration durchläuft ein Extrem, wenn $\frac{d\xi}{dt} = 2\,\frac{d\eta}{dt}$; zu diesem Zeitpunkt reagiert das System gemäß der Bruttoreaktion:

[24] Bezogen auf 25° C, unter Annahme eines Temperaturkoeffizienten von etwa 3 pro 10°.

[25] Eine detailliertere Angabe vermag die genannte Arbeit nicht zu vermitteln.

[26] Dieser Umstand ist von *Eckstädt* übersehen worden.

[27] Dieser Sachverhalt verwischt, wie unmittelbar ersichtlich, das Ausmaß der positiven Autokatalyse, die der Reaktion (I) an sich zukommt.

[28] In Berücksichtigung der Trijodionbildung.

$$2\,(HNO_3 + 2\,HJ \rightarrow HNO_2 + J_2 + H_2O)$$
$$2\,HNO_2 + 2\,HJ \rightarrow 2\,NO + J_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,HNO_3 + 6\,HJ \rightarrow 2\,NO + 3\,J_2 + 4\,H_2O.$$

Sind a, b, h in hinreichendem Überschuß zugegen, wird ferner NO konstanten Drucks vorgelegt und ist die Gegenreaktion der geschwindigkeitbestimmenden Stufe von (I) zu vernachlässigen, so entarten diese Gleichungen zu:

$$\frac{d\xi}{dt} = k^*\,(c + \xi - 2\,\eta),$$
$$\frac{d\eta}{dt} = (c + \xi - 2\,\eta)\,\{\gamma^* + \gamma'^*\,(c + \xi - 2\,\eta)\},$$

wo

$$k^* = k\,\alpha_c\,\alpha_h\,a\,h,$$
$$\gamma^* = \alpha_b\,\alpha_c\,b\,(\gamma_1 + \gamma_2\,\alpha_h\,h),$$
$$\gamma'^* = \frac{\gamma_3\,\alpha_b\,\alpha_c^2\,b}{2\cdot 1{,}9\cdot 10^{-3}\cdot p_{NO}}\ ^{29};$$

wird schließlich

$$\frac{\gamma^*}{k^*} = \varrho_1, \quad \frac{\gamma'^*}{k^*} = \varrho_2$$

gesetzt, so daß

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \varrho_1 + \varrho_2\,(c + \xi - 2\,\eta),$$

so gibt Integration

$$\eta = \frac{1}{4\,\varrho_2}\,\{(2\,\varrho_2\,c + 2\,\varrho_1 - 1)\,(1 - e^{-2\,\varrho_2\,\xi})\} + \frac{\xi}{2},$$

und daher

$$(HNO_2) = c + \xi - 2\,\eta = \frac{1}{2\,\varrho_2}\,\{(2\,\varrho_2\,c + 2\,\varrho_1 - 1)\,e^{-2\,\varrho_2\,\xi} - (2\,\varrho_1 - 1)\};$$

für den Zusammenhang von ξ mit t erhält man:

$$\ln\frac{2\,\varrho_3\,c}{(2\,\varrho_2\,c + 2\,\varrho_1 - 1)\,e^{-2\,\varrho_2\,\xi} - (2\,\varrho_1 - 1)} - 2\,\varrho_2\,\xi = (2\,\varrho_1 - 1)\,k^*\,t,$$

woraus in Zusammenhalt mit η die dem Zeitpunkt t zugeordnete Gesamtkonzentration an J_2 $(= \xi + \eta)$ folgt.

Zusammenfassung.

Mechanismus und Kinetik der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodid mit Einschluß des Mechanismus und der Kinetik der Reaktion zwischen Salpetrigsäure und Jodid wird dargelegt und an Hand der (spärlichen) Literaturangaben geprüft.

[29] Siehe Anm. 21; p_{NO} in Atm.

Über die sogenannte „Raschigsche Jod-Thiosulfat-Verbindung".

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 1. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die nachfolgenden Darlegungen beabsichtigen, dem Verlaufe einer viel bemerkten und viel zitierten Reaktion eine von den bisherigen Vermutungen abweichende Deutung zu geben. Die Verbindung, die bei der betreffenden Reaktion ins Spiel zu treten scheint, ist weithin in die Literatur eingegangen, selbst die modernste zusammenfassende Darstellung[1] der Chemie der Elemente Stickstoff und Schwefel widmet ihr eine ausführliche Besprechung. Nun ist es allerdings kaum je möglich, die Nicht-Existenz einer Zwischenverbindung scharf zu beweisen; indessen, was diesfalls entscheidend in Betracht kommt, ist die Frage, ob die Einschaltung des betreffenden Zwischenstoffes unabweislich zu sein scheint, oder aber ob seiner entraten werden kann, indem es zur Deutung der chemischen Geschehnisse seiner nicht bedarf; dann wäre die Verbindung aus Gründen wissenschaftlicher Ökonomie aus der Literatur zu streichen.

In diesem Sinne wollen die folgenden Ausführungen verstanden sein. Sie geben gewissen, vielleicht nicht uninteressanten Vermutungen, nicht aber Behauptungen Raum; sie schlagen eine Brücke über einen Zeitraum von etwa einem Vierteljahrhundert, zu dessen Beginn und um dessen Ende zwei hervorragende Männer, *Th. Curtius*[2] und *F. Raschig*[3], der erstere bewußt, der letztere unbewußt, ihr großes Können in den Dienst, wie ich glaube, derselben berühmten Reaktion gestellt haben, des Umsatzes von Hydrazin mit salpetriger Säure zu Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid):

[1] *Don M. Jost* und *H. Russell*, Jr., Systematic Inorganic Chemistry, S. 130. New York: Prentice-Hall. 1944.

[2] Siehe z. B. Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3023 (1890); **26**, 1263 (1893).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 2088 (1915); Referat über einen Vortrag, Chemiker-Ztg. **32**, 1203 (1908). — Siehe auch *F. Sommer* und *H. Pincas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1963 (1915).

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow N_3H + 2\,H_2O. \qquad (I).$$

Existenz der in Rede stehenden Zwischenverbindung — des „Jodnatriumthiosulfats", $NaJS_2O_3$ — ist bekanntlich erstmalig von *F. Raschig* vermutet worden, und zwar im Zuge der von ihm entdeckten merkwürdigen Erscheinung, daß bei „Zusatz von einem Kristall von Thiosulfat" Jod und Natriumazid in neutraler oder essigsaurer Lösung schnell und quantitativ miteinander reagieren:

$$2\,N_3Na + J_2 \rightarrow 3\,N_2 + 2\,NaJ, \qquad (II)$$

während ohne diesen Zusatz keinerlei Reaktion zwischen beiden Stoffen eintritt. „$NaJS_2O_3$ muß die Eigenschaft haben", so berichtet er, „ein Jod gerne an das Natrium des Azids abzugeben. Es bleibt dabei der einwertige Rest NaS_2O_3 übrig, von dem unter normalen Verhältnissen je zwei Moleküle zum Tetrathionat zusammentreten. Hier aber .... nimmt er von Jod ein Atom auf und bildet Jodnatriumthiosulfat zurück, das dann erneut auf Natriumazid einwirkt. Als Katalysator ist also der Rest NaS_2O_3 anzusehen[4,5]." Ich setze diese Zeilen hierher, um zu zeigen, wie weitgehend dieser große Chemiker, den ich einst als den Romantiker unserer Wissenschaft bezeichnen zu können glaubte, immerhin den Schlußweisen nahekam, die mir, wenn auch in durchaus anderem Zusammenhange, den eigentlichen Katalysator aufzuzeigen scheinen; denn der nach *Raschig* katalysierende „Rest NaS_2O_3" ist, übertragen in unsere heutige Ausdrucksweise, das nach meiner Ansicht katalysierende Radikal $S_2O_3^-$.

Die Bloßlegung des Mechanismus der Thiosulfatkatalyse der Reaktion (II) war in neuester Zeit Gegenstand einer sehr ausführlichen Arbeit von *G. Dodd* und *R. O. Griffith*[6]; die Verfasser sehen von vornherein den Katalysator in der zwischenzeitlichen Bildung des *Raschig*schen Jodnatriumthiosulfats und gelangen, von dieser Annahme ausgehend, in mühevoller experimenteller Arbeit zu einem Mechanismus, der sicherlich unter der angenommenen Voraussetzung der angemessenste sein mag, der jedoch von solcher Kompliziertheit ist und — wie man wohl sagen darf — zu so wenig wahrscheinlichen Zwischenverbindungen führt, daß er mir vielmehr *gegen* die Berechtigung der Prämisse, also gegen das Vorliegen der *Raschig*schen Verbindung zu sprechen scheint.

---

[4] Über Ansichten, betreffend den Mechanismus der in Rede stehenden Katalyse siehe *F. Feigl*, Z. analyt. Chem. **74**, 369 (1928). — *F. Feigl* und *G. F. Dacorso*, Chem. Abstr. **38**, 2585 (1944). — *J. Weiß*, Trans. Faraday Soc. **43**, 119 (1947). — Siehe auch *E. Friedmann*, J. prakt. Chem. (N. F.) **146**, 179 (1936).

[5] Soweit sich Sulfide in der hier erörterten Beziehung ähnlich dem Thiosulfat verhalten (siehe Anm. 3 und 4), könnte eine vorausgehende, wenn auch nur minimale Oxydation (durch NO_2; siehe weiter unten) zu Thiosulfat vorliegen.

[6] Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1949).

Nun glaube ich vor kurzem[7] gezeigt zu haben, daß der Verlauf einer durchaus andersartigen Reaktion, dessen Mechanismus aber gleichfalls unter Annahme der *Raschig*schen Verbindung entwickelt wurde[8], dieser Annahme nicht bedarf, sondern im Wege einer eigenartigen Verkettung — Verflechtung — obwaltender wohlbekannter Vorgänge gedeutet werden kann: die Ablenkung der Jod-Thiosulfat-Reaktion in Gegenwart von $HNO_2(NO_2^-)$ aus der Richtung zu Tetrathionat in die Richtung zu Sulfat. Ich legte dar, in welcher Weise diese Ablenkung durch die Reaktion von NO_2, des einen der beiden „Zerfallprodukte" von HNO_2, mit dem Radikal $S_2O_3^-$, der ersten Stufe des Jod-Thiosulfat-Umsatzes, zustande kommen kann. Nun wird, wie schon *Raschig* gefunden hatte und *Dodd* und *Griffith* auf breiterer Basis feststellten, auch im Laufe der durch Thiosulfat katalysierten Reaktion (II) die Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod, soweit letzteres sich — bruttogemäß — zwischen die Partnerschaft mit $S_2O_3^{2-}$ und die Partnerschaft mit N_3^- verteilt, teilweise zu Sulfat (Schwefelsäure) abgelenkt, und schon diese Analogie[9] mag zur Überlegung führen, ob nicht bei diesem Teilvorgang hier wie dort derselbe Mechanismus herrscht.

Ich vermute, daß dies in der Tat der Fall ist, d. h. daß in dem in Rede stehenden System gleichfalls eine *Salpetrigsäure*-Reaktion vorliegt: in essigsauren oder Essigsäure-Acetat-Lösungen — nur solche kommen hier in Betracht — entstamme die salpetrige Säure dem inversen Verlauf von (I):

$$N_3H + 2\,H_2O \rightarrow (N_2H_4 \cdot HNO_2 \rightarrow)\, N_2H_4 + HNO_2, \qquad (I')$$

gewissermaßen einer Hydrolysenreaktion, der Hydrolyse von salpetrigsaurem Hydrazin[10], die trotz ihres minimalen Ausmaßes[11] schnell und praktisch quantitativ HNO_2 zu liefern vermag, sofern nur diese dauernd

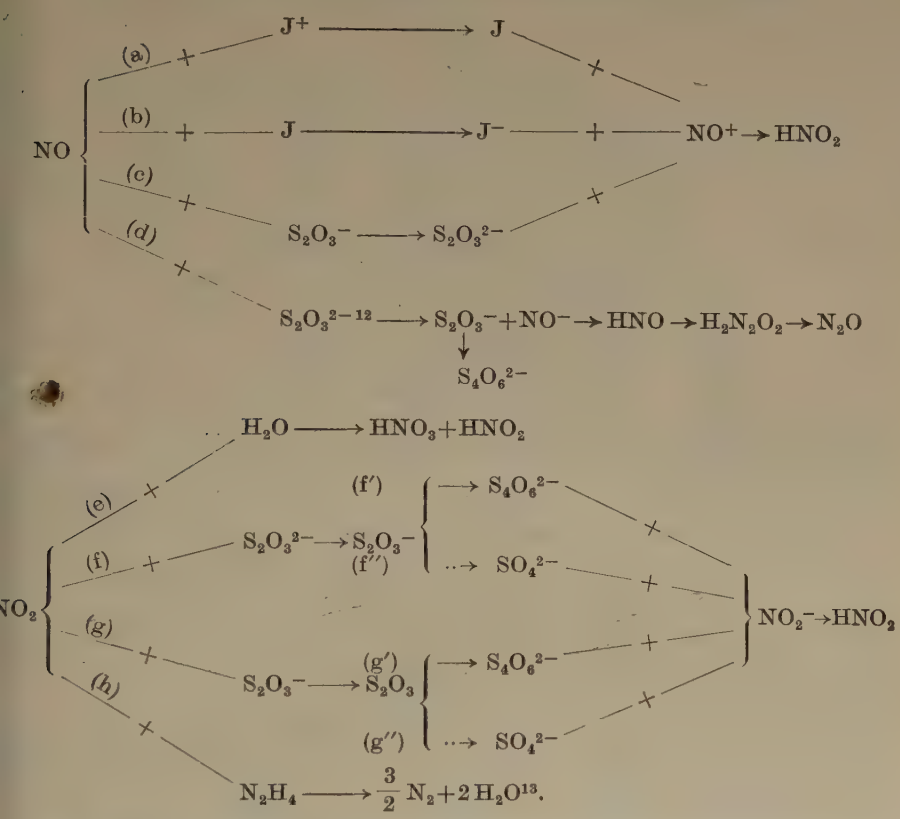
[7] *E. Abel*, Mh. Chem. **81**, 7 (1950).

[8] *R. O. Griffith* und *R. Irving*, Trans. Faraday Soc. **45**, 305 (1949).

[9] Der von *J. Weiß*, l. c., diskutierte Mechanismus gibt weder Rechenschaft über die gleichzeitige und besonders charakteristische Ablenkung zu Sulfat, noch über die Konzentrationenabhängigkeit der Verteilung von Jod zwischen Thiosulfat und Acid.

[10] *F. Sommer* und *H. Pincas*, l. c. — Insbesondere *F. Sommer*, Z. anorg. allg. Chem. **83**, 119 (1913). Die oben angegebene Schreibweise für $N_2H_5NO_2$ ist mit Absicht gewählt.

[11] Das Gleichgewicht liegt weitgehend links [über die freie Bildungsenergie von Stickstoffwasserstoffsäure und Hydrazin siehe *E. H. Eyster* und *R. H. Gillette*, J. chem. Physics **8**, 369 (1940); *D. W. Scott*, *G. D. Oliver*, *M. E. Gross*, *W. N. Hubbard* und *H. M. Huffman*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2293 (1949); *Ch. Racz*, J. chim. phys. **40**, 109 (1943); *W. M. Latimer*, The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, New York' Prentice Hall, Inc; 1938]; es scheint mir indessen nicht, daß in dieser extremen Lage ein Argument gegen die hier vertretene Anschuunga erblickt werden könnte.



schnell und praktisch quantitativ verbraucht wird. Dieser Verbrauch knüpft sich an die beiden Zerfallprodukte von Salpetrigsäure, NO_2 und NO, deren Verbrauchsmöglichkeiten in nachfolgender Zusammenfassung schematisiert sind.

Die Reaktionslinien (e) und (d) führen zu Produkten, Salpetersäure, bzw. Stickoxydul, die in dem hier betrachteten System nicht auftreten; sie können daher in der nachfolgenden Diskussion unberücksichtigt bleiben.

Im Verfolg dieses Schemas ergibt sich für den Mechanismus der *un*katalysierten Jod-Azid-Reaktion, unbeschadet des Umstandes, daß deren Ausmaß praktisch verschwindend ist, der Mechanismus:

$$S_4O_6^{2-}$$
$$\uparrow$$

[12] Die Reaktionslinie $NO + S_2O_3^- \rightarrow S_2O_3 + NO^-$ dürfte gegenüber der über $S_2O_3^{2-}$ führenden stark zurücktreten; siehe die in Anm. 7 zitierte Arbeit.

[13] Bestand dieser Reaktion unter den obwaltenden Verhältnissen ist natürlich für das Zutreffen des erörterten Mechanismus Voraussetzung;

$$J_2 \rightarrow J^+ + J^-$$

$$2\,(N_3H + 2\,H_2O \rightarrow N_2H_4 + HNO_2)$$

$$2\,(2\,HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O)$$

(a) $$J^+ + NO \rightarrow J + NO^+$$

(b) $$J + NO \rightarrow J^- + NO^+$$ [7]

(h) $$2\,(N_2H_4 + NO_2 \rightarrow \frac{3}{2}\,N_2 + 2\,H_2O)$$

$$2\,(NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2)$$ [14]

$$2\,(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-)$$

$$2\,N_3H + J_2 \rightarrow 3\,N_2 + 2\,HJ \qquad \text{(I)}$$

und verlaufen in dem System die nachfolgenden (siehe S. 351) *katalysierten* Reaktionen.

Man erkennt, daß die Katalyse der Jod-Azid-Reaktion im Grunde genommen bedingt ist durch die $S_2O_3^-$-Katalyse der $J^+ + NO$-Reaktion[20]:

$$J^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow J + S_2O_3^-$$

$$J + S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + S_2O_3^-$$

(c) $$2\,(S_2O_3^- + NO \rightarrow S_2O_3^{2-} + NO^+)$$

$$J^+ + 2\,NO \rightarrow J^- + 2\,NO^+,$$

deren unkatalysierte Geschwindigkeit in Hinblick auf die minimale NO—(HNO_2)-Konzentration offenbar zu geringfügig ist, um relativ zur $J^+ + S_2O_3^{2-}$-Reaktion ein irgendwie meßbares Reaktionsausmaß zu erzielen[21]. Daß die durch Thiosulfat katalysierte Reaktion (II) zur Hauptreaktion wird, beweist, daß die Umsetzung von NO_2 mit N_2H_4 [Linie (h)] gegenüber jener mit $S_2O_3^-$ [Linie (g)] und a fortiori mit

in der Literatur konnte ich darüber keinen Hinweis finden, doch scheint mir der angegebene Verlauf plausibel.

[14] *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 379 (1949).

[20] Diese Reaktion spielt eine maßgebliche Rolle auch in dem gleichfalls $S_2O_3^{2-}$ enthaltenden System, das in meiner in Anm. 7 zitierten Arbeit behandelt wurde; es liegt daher auch dort $S_2O_3^-$-Katalyse dieser Reaktion vor.

[21] Der, wie man erkennt, prinzipiell vorliegenden Katalyse durch *(zugesetzte)* Salpetrigsäure steht der Umstand entgegen, daß N_3H seinerseits durch HNO_2 zersetzt wird:

$$N_3H + HNO_2 \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O$$

[*J. Thiele*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2808 (1908); *F. Sommer* und *H. Pincas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 259 (1916)]; insbesondere die letztzitierte, sehr instruktive Arbeit zeigt, wie sehr die Reaktionsfähigkeit von $N_2H_5NO_2$ von der jeweiligen H^+-Ionenkonzentration abhängig ist.

$2N_3H + J_2 \rightarrow 2HJ + 3N_2$ (II)

$J_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,J^- + S_4O_6^{2-}$

ϱ^{15} $(J_2 \rightarrow J^+ + J^-)$

σ^{16} $(2\,HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O)$

$2\,(N_3H + 2H_2O \rightarrow N_2H_4 + HNO_2)$

$J^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow J + S_2O_3^-$

$J + S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + S_2O_3^{-}$ [17]

(c) $2\,(S_2O_3^- + NO \rightarrow S_2O_3^{2-} + NO^+)$

$2\,(NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2)$

$2\,(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-)$

(h) $2\,(NO_2 + N_2H_4 \rightarrow \frac{3}{2}\,N_2 + 2H_2O)$

$2N_3H + J_2 \rightarrow 2HJ + 3N_2$ (II)

Durch HNO_2, bzw. durch Thiosulfat katalysierte Jod-Azid-Reaktion.

$J^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow J + S_2O_3^-$

$J + S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + S_2O_3^-$

(c) $S_2O_3^- + NO \rightarrow S_2O_3^{2-} + NO^+$

(g) (g′) $S_2O_3^- + NO_2 \rightarrow S_2O_3 + NO_2^-$ [18]

$S_2O_3 + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$

$NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2$

$NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2$

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

$J_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,J^- + S_4O_6^{2-}$

Durch HNO_2 katalysierte Jod-Thiosulfat → Tetrathionat-Reaktion

$4\,(J^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow J + S_2O_3^-)$

$4\,(J + S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + S_2O_3^-)$

(c) $7\,(S_2O_3^- + NO \rightarrow S_2O_3^{2-} + NO^+)$

(g) (g″) $S_2O_3^- + 7\,NO_2 + 5\,H_2O \rightarrow$

$\rightarrow 2\,SO_4^{2-} + 10\,H^+ + 7\,NO_2^-$ [19]

$7\,(NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2)$

$7\,(NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2)$

$7\,(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-)$

$S_2O_3^{2-} + 4\,J_2 + 5\,H_2O \rightarrow$

$\rightarrow 2\,SO_4^{2-} + 8\,J^- + 10\,H^+$

Durch HNO_2 katalysierte Jod-Thiosulfat → Sulfat-Reaktion

[15] Die beiden erst angeschriebenen Reaktionen verlangen $\varrho = 1$, die letzt angeschriebene $\varrho = 4$.

[16] Die beiden erst angeschriebenen Reaktionen verlangen $\sigma = 1$, die letzt angeschriebene $\sigma = 7$.

[17] Ich ziehe diese Schreibweise der nachstehenden

$J_2 \rightarrow 2\,J$

$2\,(J + S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + S_2O_3^-)$

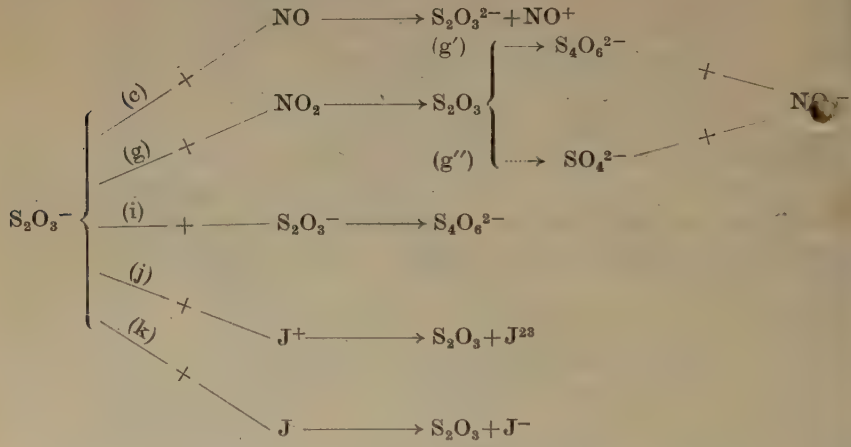
vor; ebenso im folgenden.

[18] Die Reaktionslinie (f) (siehe obiges Schema) dürfte gegenüber (g) wesentlich zurücktreten.

[19] In Bruttoform angeschrieben.

$S_2O_3^{2-}$ [Linie (f)] die Oberhand gewinnt. Die Aufteilung zwischen Jod-Thiosulfat → Tetrathionat und Jod-Thiosulfat → Sulfat ergibt sich gemäß der Aufteilung von (g) zwischen (g′) und (g″)[22].

Der Verbrauch von Jod durch Azid relativ zu dem durch Thiosulfat kann als Maß betrachtet werden für den Bereich der durch $S_2O_3^-$ katalysierten $J^+ + NO$-Reaktion relativ zu dem der mit letzterer in Konkurrenz stehenden Umsetzungen. Das nachfolgende Schema zeigt die von $S_2O_3^-$ ausgehenden Parallelreaktionen.



Hiernach müßte das Ausmaß der katalysierenden Reaktion (c) und mithin das der katalysierten Reaktion II mit zunehmender Geschwindigkeit von (c) und mit abnehmender Geschwindigkeit der mit (c) konkurrierenden Vorgänge zunehmen, mithin — unter vergleichbaren Verhältnissen — symbat mit der Azid-[24] und Jodid[25]-Konzentration, antibat mit der Säure-[24], Thiosulfat-[26] und Jod-[27]Konzentration variieren. Diese

[22] Höchstwahrscheinlich verläuft die Sulfatbildung aus Jod und Thiosulfat nicht über Tetrathionat; *E. Abel*, Z. anorg. allg. Chem. **74**, 395 (1912); Mh. Chem.; im Erscheinen.

[23] Die mit (c) und (g) konkurrierenden Parallelreaktionen (i), (j), (k) sind der größeren Übersichtlichkeit halber in die Darstellung der Mechanismen nicht mit aufgenommen.

[24] Mit zunehmendem Azoimid- und abnehmendem Säuregehalt (Hydrolyse) steigt die Konzentration der maßgebenden Komponenten. Daß „freie Mineralsäure" die Katalyse hindert, hatte schon *Raschig* gefunden.

[25] Jodion drückt die Konzentration von J^+ und im Wege der Trijodionbildung auch die von J hinab, wodurch das Ausmaß der Wege (j) und (k) eingeschränkt wird; siehe auch Anm. 27.

[26] Mit abnehmendem Thiosulfatgehalt sinkt die (stationär betrachtete) Konzentration von $S_2O_3^-$ und daher auch das Ausmaß des Reaktionsweges (i).

[27] Steigender Jodgehalt begünstigt im allgemeinen die Reaktionswege (j) und (k); soweit indessen die $J^+ + S_2O_3^{2-}$-Reaktion mit geschwindigkeit-

Schlußfolgerungen finden sich, soweit ich sehe, durch die Versuche von *Dodd* und *Griffith* bestätigt, vielleicht mit Ausnahme des Jodeinflusses, doch liegt diesbezüglich nur ein sehr beschränktes Versuchsmaterial vor[28]. Weiterhin erkennt man leicht, daß abnehmender Thiosulfatgehalt auch den Weg (g) begünstigt und innerhalb dessen Bereiches die Abzweigung (g″) fördert, die gegenüber (g′) um so mehr an Umfang gewinnt, je mehr (g′), im Wege der Reaktion von S_2O_3 mit $S_2O_3^{2-}$, an Umfang verliert; die Verfasser haben in der Tat einen solchen Sachverhalt feststellen können.

So dürfte es denn zutreffen, daß die Thiosulfatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion der Annahme des Bestandes der *Raschig*schen Thiosulfat-Jod-Verbindung entraten kann. Ist dies aber der Fall, so scheint kein Grund vorzuliegen, diese Annahme für die reine, zu Tetrathionat führende Jod-Thiosulfat-Reaktion aufrechtzuhalten. Wohl glauben *Dodd* und *Griffith*, sich von vornherein der *Raschig*schen Formulierung anschließend[29], die Existenz dieser Verbindung auch durch ihre kinetischen Studien an Hand dieser Reaktion wahrscheinlich gemacht zu haben; mir scheint indessen, schon mit Rücksicht auf die — wenngleich ingeniöse — Bestimmungsmethode, nach welcher die zeitliche Abnahme der Thiosulfatkonzentration verfolgt wurde, dieser Standpunkt nicht hinreichend fundiert zu sein.

Ein gewisses Argument zugunsten des hier entwickelten Mechanismus kann vielleicht auch in dem Umstande erblickt werden, daß, soweit auch Tetrathionat, wie *Dodd* und *Griffith* fanden[6], die Azid-Jod-Reaktion unter Umständen zu katalysieren vermag, diese Katalyse nach dem gleichen Schema erklärt werden könnte. In alkalischer Lösung konnte Thiosulfat als eines der Hydrolyseprodukte von Tetrathionat nachgewiesen werden[30], und man wird nicht fehlgehen anzunehmen, daß auch auf jenem H^+-Niveau, auf welchem sich die hier in Rede stehenden

---

bestimmend ist, könnte dem antibaten Verlauf in bezug auf Jod ein symbater parallel gehen, wodurch dem symbaten Verlauf in bezug auf J^- eine Grenze gesetzt wäre und bei konstantem Gesamtjodgehalt die J^--Abhängigkeit durch ein Minimum liefe; eine gewisse Andeutung hiervon liegt vor; vgl. Anm. 31.

[28] Jod wurde nicht systematisch variiert.

[29] Man beachte, daß *Raschig* zu dieser Formulierung auf Grund seiner für die damalige Zeit sicherlich bemerkenswerten Überlegung gelangte, daß „es überhaupt nur bimolekulare Reaktionen gibt", daß also die Reaktion $2\,Na_2S_2O_3 + J_2$ eines Zwischenstoffes bedarf, um in bimolekulare Reaktionen aufgespalten werden zu können; daß als solche Zwischenstoffe im allgemeinen Radikale fungieren, war damals durchaus ferne gelegen.

[30] Siehe Anm. 22; in der daselbst erstzitierten Arbeit ausführliche Literaturangaben.

Reaktionen abspielen ($[H^+] \sim 10^{-5}$), eine gewisse (kleine) Konzentration an Thiosulfat in hydrolytischem Gleichgewicht mit Tetrathionat vorliegt. Ist dies der Fall, so erklärt sich sowohl die unter gewissen Konzentrationsbedingungen auftretende (relativ langsame) Reaktion zwischen $S_4O_6^{2-}$ und J_2 (*Dodd* und *Griffith*[6]) als auch die Tetrathionatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion: die letztere ist auf die besprochene Thiosulfatkatalyse zurückzuführen[31], bruttogemäß unter teilweiser Oxydation von Tetrathionat zu Sulfat.

Zusammenfassung.

Der Thiosulfatkatalyse der Reaktion zwischen Stickstoffwasserstoffsäure (Azid) und Jod wird eine von der bisherigen Erklärung abweichende Deutung gegeben. Diese vermeidet die Annahme der zwischenzeitlichen Bildung der sogenannten *Raschig*schen Jod-Thiosulfat-Verbindung $NaJS_2O_3$. Der Mechanismus, der zu der genannten Katalyse zu führen scheint, wird dargelegt. Die genannte *Raschig*sche Verbindung wäre aus der Literatur zu streichen.

---

[31] Das Minimum, das die Verfasser in der Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Katalyse von der Jodidkonzentration fanden, könnte auf die in Anm. 27 erörterten Zusammenhänge zurückgeführt werden.

Der Nachweis von Radiokolloiden mit konzentrierten photographischen Emulsionen.

Von

E. Broda und **F. Epstein.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die sogenannten Radiokolloide werden erzeugt, indem man extrem verdünnte Lösungen radioaktiver Stoffe Reaktionen unterwirft, bei denen sehr schwer lösliche Stoffe entstehen[1, 2]. Z. B. lassen sich nach Abscheidung (etwa durch Eindampfen) noch 10^{-19} Mol des β-aktiven Bleiisotops Thorium B (Halbwertszeit 10,6 Stunden) leicht durch ihre Radioaktivität bestimmen. Man nimmt an[1, 3], daß beim Zusatz von Ammoniak zu einer extrem verdünnten Lösung das Blei — offenbar als Hydroxyd — in den kolloidalen Zustand übergeht, obwohl das der Literatur entnommene Löslichkeitsprodukt des Bleihydroxyds bei weitem nicht erreicht wird[5]. Der Kolloidzustand wird unter anderem durch die Adsorbierbarkeit[2] und durch die Zentrifugierbarkeit[6] des Radiobleis, durch seinen verminderten Diffusionskoeffizienten[7] und durch seine Unfähigkeit, durch Dialysierschläuche zu diffundieren[1], nachgewiesen. Obwohl plausible Hypothesen vorliegen[3], wie die Kolloidbildung in extrem verdünnten Lösungen zustande kommt, kann die Frage noch nicht als endgültig gelöst angesehen werden. Jedenfalls aber darf man annehmen, daß die Radioaktivität nicht die Kolloidbildung verursacht, sondern nur zu ihrem Nachweis dient. Ohne Zweifel tritt die gleiche

[1] *Paneth*, Kolloid-Z. **6**, 1, 297 (1913).
[2] *Godlewski*, J. Radium **10**, 250 (1913).
[3] *Haissinsky*, Les Radiocolloïdes. Paris. 1934.
[4] *Broda*, Mh. Chem. **80**, 765 (1949).
[5] Siehe *Haissinsky*, Acta physicochim. URSS **3**, 517 (1935).
[6] *Chamié* und *Guillot*, C. R. Acad. Sci. Paris, **190**, 1187 (1930).
[7] *Hevesy* und *Paneth*, Kolloid-Z. **6**, 1, 297 (1913).

Kolloidbildung auch in hochverdünnten inaktiven Lösungen auf, kann aber dort nicht nachgewiesen werden.

Besonders anschaulich lassen sich die von α-strahlenden Atomen gebildeten Radiokolloide nach einer photographischen Methode nachweisen. Diese Methode[4,8] beruht darauf, daß jeder α-Strahl entlang seiner geradlinigen Bahn Bromsilberkörner entwickelbar macht, das heißt eine Spur erzeugt. β-Strahlen erzeugen zwar auch Spuren; sie sind aber wegen der geringeren Ionisationskraft und der starken Streuung der β-Strahlen weniger deutlich. Wenn nun eine Platte — 1 qcm genügt für ein Experiment — in einer ionendispersen Lösung eines α-Strahlers gebadet wird, quillt die Gelatine und nimmt aktive Substanz auf. Durch Adsorption ist die Konzentration der aktiven Substanz in der Gelatine wesentlich höher als in der Lösung[9]. Sodann wird die Platte nach raschem oberflächlichen Abspülen trocknen gelassen und einige Tage oder Wochen liegen gelassen (exponiert). Sobald der aktive Körper ein latentes Bild einer hinreichenden Anzahl von Spuren erzeugt hat, wird die Platte entwickelt und fixiert. Die Spuren können nun unter dem Mikroskop beobachtet werden. Wenn, wie bei den hier zu beschreibenden Experimenten, eine Emulsion des Bremsvermögens 1600 (bezogen auf Luft) verwendet wird, sind die Spuren meistens (je nach der Energie) zirka 15 bis 30 Mikron lang. Wenn die aktive Substanz ionendispers vorliegt (z. B. Polonium in saurer Lösung), so werden einzelne Ionen in die Emulsion eingelagert und auch die Spuren erscheinen einzeln. Wenn sich aber in der Lösung kolloide Teilchen gebildet hatten, so werden auch diese von der Emulsion aufgenommen. Es gehen dann von jedem Teilchen viele Spuren aus, das heißt, es werden „Sterne" gebildet. Darnach läßt sich unmittelbar durch Spurenzählung ein Anhaltspunkt für die Anzahl und Größe der Kolloidteilchen in der Lösung gewinnen. Während also nach den

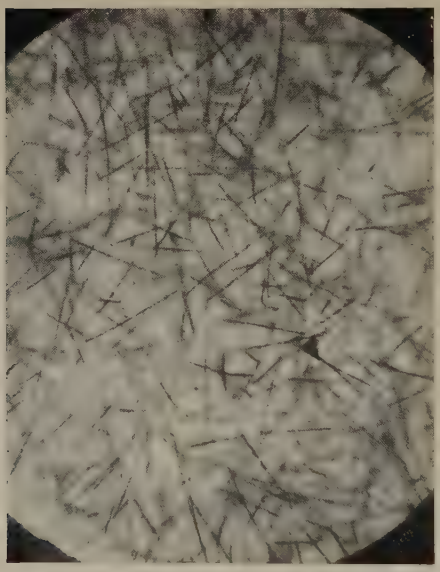


Abb. 1. Poloniumlösung bei pH = 2.

[8] Siehe *Yagoda*, Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions. New York. 1949.

[9] *Broda*, Nature (London) **160**, 231 (1947).

älteren Methoden, z. B. der Methode der Diffusionsgeschwindigkeit, nur ein integraler Gesamteffekt der Kolloidbildung gemessen werden konnte, lassen sich nach der photographischen Methode grundsätzlich „differentielle" Aussagen machen. Bei der Deutung der Messungen ist allerdings die ernste Schwierigkeit zu berücksichtigen, daß die Eindringungsfähigkeit der Teilchen verschiedener Größe in die Emulsion verschieden ist. Mindestens im Prinzip aber lassen sich auf diese Weise sowohl das Gleichgewicht zwischen ionendisperser und kolloidaler (kondensierter) Substanz als auch die Kinetik der Phasenbildung bestimmen.

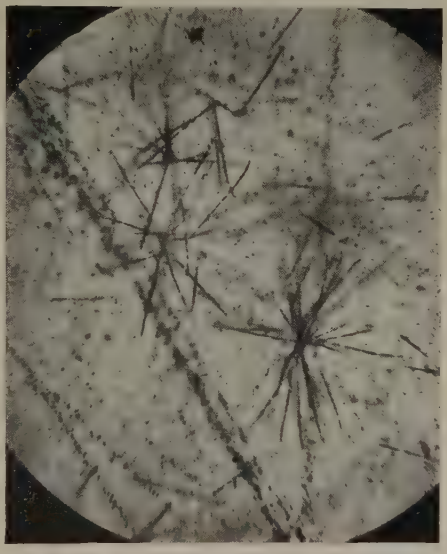


Abb. 2. Neutralisierte Poloniumlösung nach 7 Tagen.

Die photographische Methode der Untersuchung von Radiokolloiden wurde von Frl. *Chamié*[10] eingeführt. Allerdings waren die ursprünglich verfügbaren Emulsionen insofern wenig geeignet, als wegen ihres geringen Bromsilbergehalts ($\sim 10\%$ des Gewichts der Emulsion) die Einzelspuren recht undeutlich waren („Punktreihen"). Erst seit 1946 sind „konzentrierte" (zirka 80%-ige) Emulsionen erhältlich[11, 12], bei deren Verwendung eine verläßliche Zählung der Einzelspuren möglich ist. Diese Platten sind bereits zu dem Nachweis verwendet worden, daß Radiokolloidbildung in Alkohol und in Aceton schwerer als in Wasser erfolgt[13].

Die Abb. 1 bis 3 wurden von uns mit konzentrierten Emulsionen der Firma *Ilford* erhalten. Infolge der geringen Tiefenschärfe des Mikroskops sind nur horizontale Spuren in ihrer ganzen Länge gleichzeitig scharf. Die Platte 1 wurde $^1/_2$ Stunde in einer stark verdünnten Lösung von Poloniumchlorid bei pH = 2 gebadet und 6 Stdn. exponiert.

[10] *Chamié*, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 1243 (1927); J. Physique Radium **7**, 345 (1946).

[11] *Powell, Occhialini, Livesey* und *Chilton*, J. sci. Instruments **23**, 102 (1946).

[12] *Powell* und *Occhialini*, Nuclear Physics in Photographs. Oxford. 1947.

[13] *Bouissières, Chastel* und *Vigneron*, C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 43 (1947).

(Alle pH-Werte wurden kolorimetrisch bestimmt.) Die durch die α-Strahlen des Poloniums (Energie: 5,3 MeV; Bahnlänge in der Emulsion: 22 Mikron) erzeugten Spuren erscheinen sämtlich isoliert und zeigen dadurch an, daß das Po zur Gänze in ionendisperser Form vorliegt. Wenn nun eine derartige hochverdünnte saure Poloniumlösung vorsichtig mit Ammoniak auf $pH > 5$ abgestumpft wird, erfolgt zunächst noch keine Änderung des erhaltenen Spurenbildes. Läßt man aber die neutrale Lösung altern oder erhitzt sie, so bilden sich zunächst kleinere Gruppierungen von Poloniumhydroxyd (Abb. 2; nach einer Woche bei $pH = 7$ gemessen), schließlich aber massive Aggregate von Molekülen (Abb. 3; kurz aufgekocht).

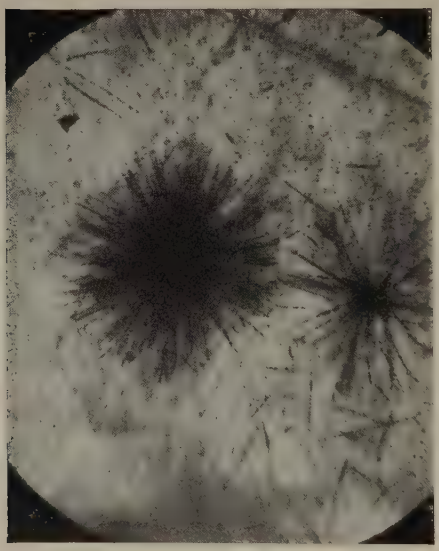


Abb. 3. Neutralisierte Poloniumlösung, aufgekocht.

Die zu diesen Versuchen verwendete Lösung war aus dem langlebigen Niederschlag von Radon (einer abgeklungenen Radonbirne) durch Auflösen in Säure gewonnen worden[14]. Sie enthielt daher neben Po (Radium F) auch die mit ihm im radioaktiven Gleichgewicht stehenden Mengen an aktivem Blei (Radium D) und aktivem Wismut (Radium E). Dieser Umstand dürfte aber die Radiokolloidbildung von Po kaum beeinflussen. Selbst wenn aber die Kolloidteilchen auch noch Pb und Bi enthalten sollten, würde das die Erscheinung zwar in quantitativer Hinsicht komplizieren, aber an ihrem Wesen nichts ändern. Experimente mit einem einheitlichen Radioelement (Thorium B) sind im Gange[15].

Sternbildung ist nur insoweit möglich, als der Abstand der Ursprungspunkte der Bahnspuren kleiner als das Auflösungsvermögen des Systems ist. Dieses ist durch die Korngröße des Bromsilbers (Durchmesser $\sim 0{,}5$ Mikron) begrenzt. Dies führt dazu, wie die folgende Überlegung zeigen soll, daß bei langlebigen Radioelementen, z. B. beim natürlichen Uran, keine Sternbildung auftreten kann. Die Zahl n der Atome, die während der Expositionszeit der Platte zerfallen, beträgt

$$n = N \cdot \lambda \cdot t,$$

[14] *Epstein*, Dissertation, Wien 1948.
[15] *Broda* und *Schönfeld*, unveröffentlicht.

solange die Halbwertszeit viel größer als die Expositionszeit t ist. Dabei ist N die Gesamtzahl der aktiven Atome und λ die Zerfallskonstante. Das Verhältnis $N/n\ (= 1/\lambda t)$ gibt die Zahl der unzerfallenen Atome an, die je zerfallenes Atom vorhanden sind. Die Atome seien der Einfachheit halber in einem kubischen Gitter mit der Gitterkonstante d angeordnet gedacht. Dann ist im Mittel jedes zerfallene Atom (Ursprung einer Bahnspur) von einem Würfel des Volumens $d^3/\lambda t$ umgeben. Der mittlere Abstand der Bahnursprünge ist dann von der Größenordnung $d\,(\lambda t)^{-1/3}$. Wenn nun die von einem Teilchen des Niederschlages ausgehenden Spuren als ein Stern erscheinen sollen, darf offenbar der mittlere Abstand nicht größer sein als das Auflösungsvermögen, das heißt als der mittlere Korndurchmesser $5 \cdot 10^{-5}$ cm:

$$d\,(\lambda t)^{-1/3} < 5 \cdot 10^{-5}.$$

Wenn für d und t beispielsweise die Werte $3 \cdot 10^{-8}$ cm und 10^6 sec. (Expositionsdauer ~ 12 Tage) eingesetzt werden, erhält man etwa

$$\lambda > 2 \cdot 10^{-16}.$$

Zum Vergleich sei angeführt, daß die Zahlenwerte von λ bei Thorium etwa $1{,}6 \cdot 10^{-18}$, bei Uran $5 \cdot 10^{-18}$, bei Ionium $2{,}6 \cdot 10^{-13}$, bei Radium $1{,}4 \cdot 10^{-11}$ und bei Polonium $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ betragen. Man erkennt, daß ganz unvernünftige Expositionszeiten notwendig wären, um die Kolloide langlebiger Radioelemente (Thorium oder natürliches Uran) durch Sternbildung nachweisen zu können. Das gleiche trifft zu, wenn kurzlebige Radioelemente isotop verdünnt werden, also z. B. Thorium B durch inaktives Blei; dabei wird die effektive Zerfallskonstante im Ausmaß der Verdünnung herabgesetzt. Andererseits sollte es möglich sein, Radiokolloidbildung an verhältnismäßig kurzlebigen Uranisotopen, z. B. dem Uran 234 (abgetrenntem U II), zu beobachten.

Zusammenfassung.

Konzentrierte photographische Emulsionen mit 80% Bromsilber wurden zum Studium der Radiokolloidbildung in sauren bis neutralen hochverdünnten Poloniumlösungen verwendet. In gealterten oder erwärmten, annähernd neutralen Lösungen bilden sich kolloide Teilchen, die sich in der Emulsion durch sternförmig verbundene Bahnspuren abzeichnen.

Eine Formel wird abgeleitet, durch die die Fähigkeit zur Sternbildung mit der Zerfallskonstante des Radioelements verknüpft wird.

Auf die Möglichkeit der quantitativen Untersuchung des Gleich-

gewichtes zwischen hochverdünnten Lösungen und Bodenkörpern und der Kinetik der Phasenbildung in solchen Lösungen mit Hilfe der Photoplatte wird hingewiesen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für vielfache Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. *F. Hernegger* (Institut für Radiumforschung) für freundliche Überlassung der abgeklungenen Radionbirne.

Zur Kenntnis der Salpetersäure IX.

Über Orthonitrit und Orthonitrat.

Von

A. Klemenc und V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 9. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Wege zur Auffindung einer Orthosalpetersäure sind im Laufe der letzten Jahrzehnte häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die Ergebnisse waren in allen Fällen übereinstimmend, daß Anzeichen für eine sichere Existenz nicht bestehen. Es war deshalb sehr beachtenswert, in einer Arbeit von *E. Zintl* und *W. Morawietz*[1] zu finden, daß es möglich sei, ein Na-Salz der Orthosalpetersäure und Orthosalpetrigen Säure zu erhalten. Ob dies wirklich Salze der genannten Säuren sind, ist weiter von den Autoren nicht untersucht worden; man begnügte sich lediglich mit der Feststellung, die mittelbar das Röntgenpulverdiagramm lieferte.

Wir haben die Untersuchungen wiederholt, mußten jedoch mit ganz bedeutend einfacheren Hilfsmitteln arbeiten, als sie den genannten Autoren zur Verfügung standen. Nach Überwindung einiger Schwierigkeiten konnte man im Prinzip vollkommen befriedigend die Nachprüfung durchführen.

I. Orthonitrit.

1. Die Herstellung von Natriumoxyd Na_2O.

Das reine Natriumoxyd ist schwierig zu erhalten; es sind zur Zeit einige Methoden bekannt, von diesen wählten wir die Gewinnung nach der Reaktionsgleichung:

$$\left.\begin{aligned} 6\,Na + 2\,NaNO_2 &= 4\,Na_2O + N_2, \\ 10\,Na + 2\,NaNO_3 &= 6\,Na_2O + N_2, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

[1] *E. Zintl* und *W. Morawietz*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 372 (1938); Naturwiss. **23**, 197 (1935).

weil sie für unsere Zwecke ganz besonders geeignet ist. Über diese Reaktion[2] ist noch wenig bekannt; wir bestimmten daher einmal den Umsatz an der Menge des entwickelten Stickstoffes bei Verwendung äquivalenter Mengen. Es wurde eine Anordnung (Abb. 1) benützt, die Umsetzung also im Vak. durchgeführt. Die Reaktion setzt bei 200° plötzlich ein und verläuft stürmisch; sie ist in wenigen Min. beendet.

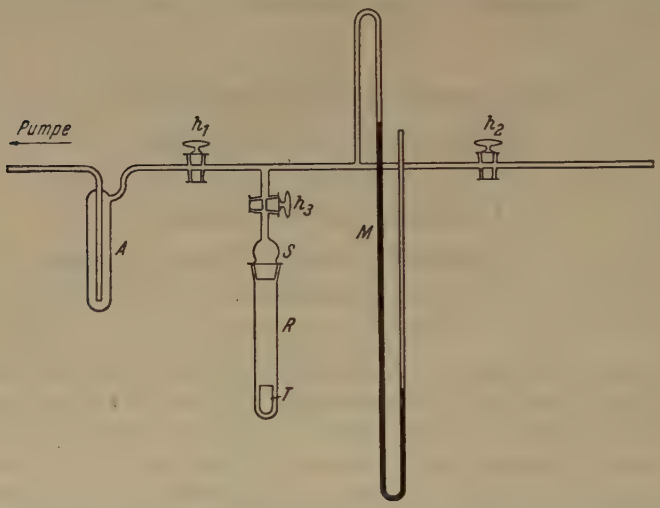


Abb. 1. *Vorrichtung zur Herstellung von Orthonitrit und Orthonitrat.* Das Schliffgefäß *SR*, Volumen etwa 150 ccm, enthält den Nickeltiegel *T* mit entsprechender Beschickung. Raum zwischen h_1, h_2 und *SR* ist zu Beginn im Hochvakuum. Durch einen elektrischen Ofen wird der Inhalt von *T* auf Reaktionstemperatur gebracht. Kennt man das Volumen des ganzen Reaktionsraumes $h_1 SR h_2$, so kann am Manometer *M* die entwickelte Gasmenge bestimmt werden.

Die Temperatur steigt so hoch, daß Natrium verdampft; die blauen Na-Dämpfe schlagen sich an den kalten Gefäßteilen, einen blauen Film bildend, nieder. Der Umsatz beträgt im Durchschnitt etwa 90%. Daß der Umsatz nicht höher ist, hat als Ursache einmal die Verdampfung des Natriums, ferner die Bildung des Orthonitrits oder Orthonitrats als Nebenreaktion.

2. Die Gewinnung des Orthonitrits.

Natrium wurde als dünner Draht in 2 mm langen Stücken unter trockenem Stickstoff abgewogen und dann mit der ber. Menge trockenem Natriumnitrit in einem Nickeltiegel vermengt und dieser in die genannte Schliffapparatur eingebracht. Die nach der Gleichung

$$6\,Na + 6\,NaNO_2 = N_2 + 4\,Na_3NO_3 \qquad (2)$$

ablaufende Reaktion erfolgt bei 200° schlagartig und ist in wenigen

[2] D. R. P. 142467 (1902).

Min. zu Ende; ein weiteres Erhitzen des Systems hat keinen Einfluß mehr. In den folgenden Tabellen sind einige Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen angegeben.

Tabelle 1.

Versuch	Reaktionsbedingung	Natrium g verwendet	ccm N_2 gebildet 0°, 1 Atm.	Umsatz %
1	Vakuum	0,128	16	80
2	„	0,191	28	90
3	„	0,468	74	97
4	„ , 20% Überschuß an Natrium	0,201	28	85
5	Stickstoffdruck, 380 Torr	0,154	22	95
6	„ 285 „	0,160	22	84

Die entwickelte Menge des Stickstoffes bestimmt natürlich nur das gebildete Natriumoxyd, hingegen nicht weitere Reaktionen.

3. Untersuchungen des gebildeten Orthonitrits.

Das Produkt ist gelb gefärbt, die harte gesinterte Masse muß für weitere Untersuchungen gepulvert werden, was nur bei Abwesenheit jeder Feuchtigkeit geschehen kann, da es gegen diese ganz außerordentlich empfindlich ist. Eine Wägung unter normalen Bedingungen kann nicht gemacht werden. Die Umsetzungen sind durch *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mehrfach geprüft worden. Das Orthonitrit läßt sich nur nach seinen Spaltprodukten mit Wasser, das sind Natriumhydroxyd und Natriumnitrit, analysieren. Es hat sich jedoch noch eine Kontrolle auffinden lassen, ob der Umsatz nach der Gl. (2) vollständig ist; die Röntgenaufnahme kann darin keine Entscheidung liefern. Äther, der vollkommen getrocknet und bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt ist, gibt mit den auf die angegebene Weise hergestellten Produkten auch nach tagelangem Stehen keine Umsetzung; zur Prüfung auf Salpetrige Säure ist die sehr empfindliche Diphenylaminreaktion verwendet worden. Unter ganz gleichen Bedingungen gibt Natriumnitrit sofort eine sehr starke Reaktion. Die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen zeigten übereinstimmend mit *E. Zintl* und *W. Morawietz* die gleichen Bilder. Wir haben es deshalb nicht unternommen, noch einmal den Weg zur Analyse mit Hilfe der Röntgenstrahlung einzuschlagen.

4. Chemisches Verhalten des Orthonitrits.

1. *Wasser.* Dieses zersetzt sofort; schon die Luftfeuchtigkeit bringt die gelbe Farbe sehr rasch zum Verschwinden. Das läßt sich sehr schön

im Mikroskop beobachten, wenn einige Stäubchen unter dem Deckglas beobachtet werden. Herr Prof. *Köhler* (Mineralogisches Institut der Universität Wien) hatte die Freundlichkeit, uns darüber folgendes mitzuteilen:

„Das Präparat erweist sich im Mikroskop unmittelbar nach der Entnahme als gelblichtrübes, undurchsichtiges Haufwerk, das an der Luft binnen wenigen Min. unter Blasenwerfen zerfällt. Hierbei entfärbt es sich und es sprießen schon nach 2 bis 3 Min. dünne Nädelchen aus dem Haufwerk hervor, das sich in weiteren 5 bis 10 Min. fast vollkommen in solche auflöst. Man kann ferner beobachten, daß sich vor der Nadelbildung farblose Massen bilden, die nach kurzer Zeit verschwinden und in die Nadelform umschnappen. Scheinbar bildet sich somit zuerst eine instabile Modifikation der ersten Verbindung von nur kurzer Lebensdauer.

Die zuerst nur kleinen Nädelchen vergrößern sich bald durch Sammelkristallisation und das endgültige Resultat besteht dann nur aus solchen größeren Nadeln, zum Teil in spießigen, konzentrisch um einen Kristallisationspunkt angeordneten Individuen.

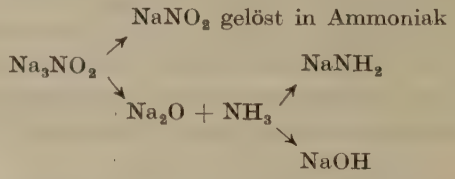
Diese Kristalle sind die gleichen, wie die anfangs entstehenden kleinen Säulchen, wie aus ihrer Optik hervorgeht. Es scheint *keine* weitere Modifikation dazwischen auf!

Kristallographisch-optisches: Die Nädelchen sind deutlich doppelbrechend, stets gerade nach der Umgrenzung der Säulchen auslöschend und zeigen die Richtung der rascheren Strahlen (α) in der Längsrichtung. Andere, ab und zu wahrnehmbare optische Erscheinungen sind auf Überlagerungen zurückzuführen."

2. *Äthylbromid und Methyljodid.* Beide Stoffe wirken nach wochenlanger Einwirkung nicht ein; Methyljodid reagiert auch bei 20stündigem Kochen im geschlossenen Gefäß bei 100° C nicht. Äthoxylbestimmungen waren praktisch negativ.

Äther, wasserfreies Pyridin, Benzol sind nach tagelangem Stehen ohne Einwirkung.

3. Im flüssigen, wasserfreien *Ammoniak* ist das Orthonitrit unlöslich, obgleich seine Bestandteile, sowohl das Natriumnitrit als auch das Natriumoxyd, darin leicht löslich sind: offenbar ist die Zersetzungsgeschwindigkeit niedrig. Erst bei Anwesenheit von Jodmethyl oder Bromäthyl wird diese so weit erhöht, um vollständigen Zerfall in kurzer Zeit hervorzubringen:



Nach dem Abdunsten des Ammoniaks erhält man eine in Wasser leicht lösliche farblose Masse, die beim Ansäuern Jod bzw. Brom ausscheidet. Ganz gleich verhält sich Natriumnitrit in flüssigem Ammoniak; Natrium-

oxyd ist ohne Einwirkung. Die Abscheidung des Jods bzw. des Broms wurde quantitativ durch Titration verfolgt. Die Bestimmung des Broms erfolgte nach Zusatz von Kaliumjodid. Die folgende Tabelle 2 enthält als Beispiel das Ergebnis einiger Versuche mit Jodäthyl. Der Jodtiter ist in Gramm (NaJ) angegeben.

Tabelle 2.

Na_3NO_3 g	$NaNO_2$ g	NaJ g	Mole NaJ / Mole Na_3NO_3	Mole NaJ / Mole $NaNO_2$
1,18	—	4,05	3	—
1,24	—	4,25	3	—
—	2,59	17,3	—	3

Mit Bromäthyl erhält man ein gleiches Ergebnis. Nach diesem Verhalten ergibt sich *eindeutig* ein Zerfall des Orthonitrits, wie oben bereits vorweggenommen ist.

4. Konz. Schwefelsäure zersetzt stürmisch, Orthophosphorsäure wirkt etwas milder. Essigsäureanhydrid reagiert langsamer: die gelbe Farbe verschwindet erst in etwa 24 Stdn. Essigsäureanhydrid, das trockenen Chlorwasserstoff enthält, zersetzt sehr stürmisch, wobei sich die Lösung gelbbraun färbt.

5. Trockenes *Kohlendioxyd* reagiert nicht bei Zimmertemp., erst bei 270° tritt Reaktion ein. Es bildet sich Stickoxyd, Stickstoffdioxyd und Natriumkarbonat[3].

6. *Verhalten gegen absoluten Alkohol.* Das frisch hergestellte Orthonitrit wurde am Rückflußkühler unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit mit abs. Alkohol gekocht, in bestimmten Zeiten wurden mit einer 10-ccm-Pipette Lösungen entnommen und darin der Gehalt an Natrium bestimmt, das sich als Natriumhydroxyd und als Natriumnitrit in Lösung befindet. Die Extraktion ist bis zur vollständigen Lösung fortgesetzt worden. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vak. wurde mit einem Überschuß 0,1 n HCl gelöst und mit Wasserstoffperoxyd zur Oxydation der Salpetrigen Säure erwärmt, der Überschuß der Säure dann zurücktitriert. Als Beispiel Versuch 115 (Tabelle 3, S. 366).

In weiteren sechs Versuchsreihen wurde das gleiche Ergebnis gefunden. Im Mittel betrug $V_s = 1{,}96$.

Die Deutung der Ergebnisse. Das Orthonitrit wird durch abs. Alkohol in die Bestandteile Na_2O und $NaNO_2$ zerlegt. Beide Stoffe lösen sich in Alkohol, das Natriumoxyd ist viel leichter löslich als das Nitrit; deshalb die raschere Abnahme der Lauge als die von Nitrit in der gezogenen

[3] *K. Lohnes*, Zur Kenntnis der Orthosalze von Sauerstoffsäuren. Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1940.

Probe. Wird das Molverhältnis bestimmt, das sich durch Addition der entsprechenden Werte ergibt, so findet man $V_s \approx 2$, wie es entsprechend der Zusammensetzung von Orthonitrit Na_3NO_3 sein muß. Da sich, wie wir festgestellt haben, Natriumoxyd in Alkohol momentan löst, folgt, daß der Zerfall des Orthonitrits durch abs. Alkohol mit *mäßiger* Geschwindigkeit vor sich geht.

Tabelle 3.

Extraktion	Dauer, Stunden	Gramm Na als		Molverhältnis V Na in NaOH / Na in $NaNO_2$
		NaOH	$NaNO_2$	
1	$2^1/_2$	0,143	0,027	5,2
2	$2^1/_4$	0,049	0,021	2,3
3	$2^1/_4$	0,049	0,041	1,2
4	$2^1/_2$	0,015	0,029	0,5
5	$2^1/_2$	(0,002)	0,012	(0,12)
	Summe	0,258	0,130	$V_s \approx 2$

7. *Verhalten gegen wenig Wasser.* Unter 1 ist das Verhalten des Orthonitrits bei Zusatz eines Überschusses an Wasser angegeben. Aufschlußreicher verläuft die Einwirkung, wenn berechnete Mengen angewendet werden. Orthonitrit ist im wasserfreien Pyridin abgewogen worden und dann mit berechneter Menge Wasser zur Reaktion gebracht, wozu eine Mikrobürette verwendet wurde. Ist das Molverhältnis $Na_3NO_3/H_2O > 1$, so wird unter diesen Bedingungen das Orthonitrit sofort entfärbt. Nach 3 Tagen wurde das Pyridin abpipettiert und der Rückstand durch Waschen mit abs. Alkohol vom Natriumhydroxyd befreit. Man erhält einen weißen, nicht mehr hygroskopischen Bodenkörper; seine Röntgenaufnahme zeigt reine Nitritlinien, seine Analyse ergibt ein Produkt, das kein Wasser enthält und sich als fast reines Nitrit erwies. Einige Beispiele:

Tabelle 4.

Einwaage Orthonitrit	ccm Wasser	Molverhältnis Mol H_2O/Na_3NO_3	% $NaNO_2$
0,67	0,17	2	94
1,04	0,40	3	94
1,28	0,87	5	93

Es ist zu betonen, daß eine Abhängigkeit von der Wassermenge nicht feststellbar ist, solange das genannte Molverhältnis eingehalten wird.

Molverhältnis $Na_3NO_3/H_2O \gtrless 1$. Ist das Verhältnis genau eins, so

zerfällt das Orthonitrit sofort; man erhält genau das gleiche Bild wie in der vorstehenden Tabelle 4. Es kann demnach keine Hydrolyse etwa nach der Gleichung $Na_3NO_3 + H_2O = Na_2HNO_3 + NaOH$ vorliegen. Es zerfällt also das Orthonitrit schon bei Zusatz von 1 Mol H_2O vollständig in seine Bestandteile; *die Bildung eines Hydrosalzes ist demnach nicht zu beobachten.*

Bemerkenswert ist das Verhalten, sobald weniger als 1 Mol H_2O angewendet wird. Es zeigt sich nun, daß nur ein *teilweiser* Zerfall eintritt: neben dem gelb gefärbten Orthonitrit befindet sich Nitrit als Bodenkörper. Im Zerfall $Na_3NO_3 \rightarrow NaNO_2 + Na_2O$ wird durch das Natriumoxyd ein Teil des Wassers gebunden und scheidet auf diese Weise für den weiteren Zerfall aus. So ein System bleibt wochenlang unverändert. Ob vollständiger Zerfall mindestens 1 Mol Wasser für 1 Mol Orthonitrit erfordert, müßte allerdings noch untersucht werden.

II. Orthonitrat.

Die Herstellung des Orthonitrats erfolgte im Prinzip gleich wie die des Orthonitrits. Natrium (Drahtform) wurde mit sorgfältig getrocknetem Natriumnitrat vermengt und im Nickeltiegel im Vak. erhitzt. Das Molverhältnis entsprach dem in der folgenden Gleichung angenommenen Vorgang. Die Reaktion setzt bei etwa 250° plötzlich ein und verläuft außerordentlich stürmisch; es bildet sich der intensiv blau gefärbte Natriumdampf, der sich dann in dünner Schicht am Glas niederschlägt. Daß die Reaktion nach der Gleichung

$$10\,Na + 8\,NaNO_3 = 6\,Na_3NO_4 + N_2$$

verläuft, ließ sich durch Messung des entwickelten Stickstoffes prüfen; allerdings trifft dies wieder nur die Bildung des Natriumoxyds. Die folgende Tabelle 5 enthält einige Beispiele:

Tabelle 5.

Versuch	Reaktionsbedingungen	Na g verwendet	N_2 gebildet ccm, 0° 1 Atm	Umsatz %
1	Stickstoffdruck, 360 Torr	0,180	14	74
2	Vakuum	0,119	7	61
3	„	0,160	9	60
4	„	0,164	9	58
5	„	0,385	23	62
6	„	0,522	35	69

In dieser Zusammenstellung sieht man, daß im Durchschnitt nur etwa 60% an Natriumoxyd entsteht. Durch die heftige Reaktion wird Natrium mit Natriumnitrat aus dem Tiegel unverbraucht geschleudert, was jedenfalls eine der Ursachen des geringen Umsatzes ist.

Die Reaktion zwischen Nitrat und Natriumoxyd verläuft langsam, der Fortgang läßt sich nur durch Röntgenanalyse qualitativ feststellen. Unmittelbar nach der Reaktion erhielten wir *Debye-Scherrer*-Aufnahmen, die einen sehr starken Überschuß an Nitratlinien zeigten. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 250 bis 300° tritt das Liniendiagramm des Orthonitrats auf, ist aber von geringerer Intensität als die des Orthonitrits. Die Reaktionsträgheit des Nitrats bemerken auch *Zintl* und *Morawietz*, loc. cit., die deshalb etwa 100 Stdn. Erhitzungsdauer verwenden.

Eine wesentlich bessere und ruhiger verlaufende Bildung des Orthonitrats fanden wir, wenn man das leicht erhältliche Natriumperoxyd mit Natriumnitrit erhitzt:

$$Na_2O_2 + NaNO_2 = Na_3NO_4.$$

Hier verläuft die Reaktion ohne Gasentwicklung. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 300 bis 350° erhält man eine stark gesinterte Masse, die außerordentlich hygroskopisch ist, was bereits einen Umsatz in der angegebenen Richtung andeutet. Diese Masse wurde bei Ausschluß jeder Feuchtigkeit gepulvert und in *Mark*-Röhrchen für die Röntgenaufnahme eingeschmolzen. Die Probe zeigte ausgesprochene Koinzidenzen mit solchen Proben, die nach dem ersten Wege hergestellt worden sind, obgleich auch andere — schwächere Linien — beobachtet werden konnten.

Wenn auch das Röntgenbild keine Ausgangsstoffe mehr erkennen läßt, so sind diese chemisch feststellbar. Eine Lösung des Orthonitrats, das auf die eben genannte Art hergestellt worden ist, gibt nach Zusatz von Kaliumbromid und Ansäuern eine Ausscheidung von Brom. Das ist die bekannte Reaktion zur Bildung einer „Persalpetersäure" nach *Raschig*[4]: bei der Oxydation der salpetrigen Säure mit Wasserstoffperoxyd wird bei Gegenwart von Bromwasserstoff Brom ausgeschieden; das heißt, in dem Orthonitrat ist noch unverändertes Nitrit und Peroxyd vorhanden. Ein Orthonitrat nach der ersten Methode hergestellt, gibt gleich behandelt keine Bromausscheidung.

Versuche zur Herstellung eines „Pernitrats". Nach der Bildung einer sogenannten Persalpetersäure war es von ziemlichem Interesse zu sehen, ob Nitrat und Natriumperoxyd in Reaktion treten, weil sich so ein Pernitrat ergäbe: [$NaNO_3 + Na_2O_2 = Na_3NO_5$]. Es wurden äquivalente Mengen Nitrat (entsprechend der Gleichung) und Peroxyd viele Stunden auf 350° erhitzt. Die stark gesinterte Probe zeigte im *Debye-Scherrer*-Diagramm nur Linien der Komponenten. Das Präparat gibt zwar in saurer Lösung von Kaliumbromid eine Bromausscheidung, doch ist dies nicht für eine „Persäure" maßgebend. Wie schon *F. Pollak*[5] nach-

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4585 (1907).
[5] *F. Pollak*, Z. anorg. allg. Chem. **143**, 143 (1925).

gewiesen hat, gibt eine Mischung $KNO_3 + H_2O_2$ bei Gegenwart von Kaliumbromid beim Ansäuern ebenfalls eine Bromausscheidung. Wir fanden, daß die ausgeschiedene Brommenge ungefähr gleich bleibt, ob das System $KNO_3 — Na_2O_2$ kurz oder lang erhitzt worden ist. Es zeigt übereinstimmend sowohl die Pulveraufnahme als auch die chemische Untersuchung, daß eine „Persalpetersäure" nicht entstanden ist. Das Ausbleiben dieser Reaktion stimmt übrigens vollständig überein mit Versuchen, in denen Stickstoffpentoxyd, mit 96% H_2O_2 zusammengebracht, keine Reaktion ergaben[6].

Verhalten des Orthonitrats gegen wasserfreien Äthylalkohol. Es wurde gleich wie bei Orthonitrit vorgegangen, das in Lösung gegangene Nitrat ist im Nitrometer bestimmt worden. Beispiel Versuch 137.

Tabelle 6.

Extraktion	Dauer, Stunden	Gramm Na als		Molverhältnis $\frac{\text{Na in NaOH}}{\text{Na in } NaNO_3}$
		NaOH	$NaNO_3$	
1	3	0,084	0,041	2,1
2	2	0,074	0,030	2,5
3	2	0,036	0,019	1,9
4	2	0,006	0,006	1,0
5	2	—	0,003	—
6	2	—	0,002	—
	Summe	0,200	0,101	$V_s = 2$

Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen, ist gleiches Verhalten wie bei Orthonitrit festzustellen: ein langsam verlaufender Zerfall in die Komponenten Natriumoxyd und Nitrat. Die Addition aller gefundenen Werte gibt $V_s = 2$, wie es sein muß. Bereits der nach der 1. Extraktion zurückbleibende Bodenkörper zeigt in der Aufnahme des Pulverdiagramms keine deutlichen Orthonitratlinien mehr.

Verhalten gegen Wasser. So wie das Orthonitrit untersucht worden ist, war dies auch beim Orthonitrat der Fall. Nach Abschn. 7 vorgehend, erhielt man beim Molverhältnis Orthonitrat/Wasser = 1 reines $NaNO_3$, das sowohl nach dem Röntgenbild als auch chemisch festgestellt wurde. Es *ist demnach die Bildung eines Hydrosalzes auch hier nicht feststellbar.*

[6] *I. Schmidlin* und *P. Massini*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1162 (1910). Allerdings glauben *J. D'Ans* und *W. Friedrich* [Z. anorg. allg. Chem. **73**, 344 (1911)] auf diesem Wege zu einer Persalpetersäure gelangt zu sein. Diese zeigt jedoch ein auffallend chemisches Verhalten und ist mit unserem Produkt sicher nicht gleichzustellen. Auch die von *K. Gleu* und *E. Rodl* [Z. anorg. allg. Chem. **179**, 233 (1929)] dargestellte Persalpetrige Säure hat gleich auffallende Eigenschaften und wäre mit unseren Präparaten ebenfalls nicht zu verwechseln.

Die Einwirkung einer Lösung Äther-Chlorwasserstoff (siehe oben) auf Orthonitrat zeigt eine langsam verlaufende Zersetzung an. Essigsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid-Chlorwasserstoff zersetzen Orthonitrat sehr rasch, konz. Schwefelsäure momentan unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd.

In flüssigem Ammoniak reagiert das Orthonitrat bei Anwesenheit von Halogenalkylen, doch wurden bisher keine klaren Versuchsergebnisse erhalten.

Ergebnisse. Orthonitrit sowohl als auch Orthonitrat zeigen ein besonderes Verhalten, das vor allem durch die außerordentliche Empfindlichkeit gegen Spuren von Wasser gekennzeichnet ist und stets zum vollständigen Zerfall in die Komponenten führt. Man könnte dieses Verhalten so darstellen, daß ein Zerfall nach der Gleichung

$$Na_3NO_3 \rightarrow NaNO_2 + Na_2O$$

besonders rasch vor sich gehen wird, wenn einer der rechts gebildeten Stoffe aufgenommen wird. Am reaktionsfähigsten ist das Natriumoxyd, es zeigen auch Wasser und Alkohol einen raschen Zerfall: das Orthonitrit verhält sich wie Natriumoxyd. Gleiches Verhalten zeigt Orthonitrit gegen Stickoxyd und Sauerstoff[3]. Bei 250° nimmt Orthonitrit Stickoxyd auf, der Verlauf der Reaktion ist dann ganz gleich, als wenn Natriumoxyd allein mit Stickoxyd reagiere; ein Vorgang, der von *E. Zintl* und *N. Cohn*[7] beschrieben worden ist. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Orthonitrit verläuft bei 185° ebenfalls am Natriumoxyd, das sich zu Peroxyd oxydiert. Dieses oxydiert dann, wie wir gefunden haben, bei 200° das Nitrit zu Nitrat, so daß als Endprodukt beim Sauerstoffdruck Natriumnitrat und Natriumperoxyd sich ergibt. Eine direkte Oxydation ($Na_3NO_3 + O_2 = Na_3NO_4$) des Orthonitrits zu Orthonitrat tritt demnach *nicht* ein.

Im absoluten flüssigen Ammoniak hingegen verhält sich Orthonitrit gegen Halogenalkyle wie Natriumnitrit, da das Natriumoxyd mit diesem keinen Umsatz gibt.

Die Versuche, aus Orthonitrit oder Orthonitrat Hydro-Salze oder Ester mit Halogenalkylen herzustellen, sind alle *negativ* verlaufen.

Kann das vorliegende Verhalten des Orthonitrats und Orthonitrits etwas zur Kennzeichnung der festen Verbindung beitragen? Obgleich eine strenge Entscheidung darüber nur die Messung der Röntgeninterferenzen an Kristallen erbringen kann, so läßt sich doch etwas voraussehen. Die Reaktionen der beiden Orthoformen lassen erkennen, daß die Gruppe Na_2O sehr leicht aus dem Verbande des festen Stoffes herausgenommen wird oder, mit anderen Worten, der feste Stoff zeigt in beiden

[7] *E. Zintl* und *N. Cohn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 189 (1928).

Fällen eine hohe Na_2O-„Tension“; aus diesem Grunde ist wohl anzunehmen, daß NO_3^{---}, NO_4^{---} nicht als selbständige Gruppen im Gebilde eines Gitters bestehen. Es dürften Orthonitrit und Orthonitrat einfach eine Additionsverbindung ihrer Bestandteile sein. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Bildung des Orthonitrits viel rascher erfolgt als die des Orthonitrats. Der III-wertige Stickstoff hat das Bestreben, seine 2 Elektronen, die zur Ausbildung des Oktettes in der Koordinationssphäre fehlen, durch Anlagerung von Na_2O in irgendeiner Art zu beschaffen.

Der Übergang zum kovalenten IV-wertigen Stickstoff, wie dies bei der Bildung der Orthosalpetersäure der Fall sein müßte, wird sich, wie vorauszusehen, wesentlich schwieriger vollziehen. Ob es überhaupt zu einer solchen Ausbildung kommt, ist, wie schon erwähnt, sehr fraglich, doch kann man das Bestehen entsprechender Kräfte nicht außer acht lassen.

Durch die vorliegenden Untersuchungen ist jedenfalls gezeigt, daß die Herstellung einer freien Orthosalpetrigen Säure oder Orthosalpetersäure aus Natriumorthonitrit bzw. Orthonitrat auf einfachen bekannten Reaktionswegen *nicht* gelingt.

Zusammenfassung.

Durch eine Reaktion zwischen den festen Bestandteilen Natriumoxyd und Natriumperoxyd mit Natriumnitrit erhält man Stoffe, die als Natriumorthonitrit bzw. Orthonitrat bezeichnet werden. Sie verhalten sich in einigen typischen Reaktionssystemen nicht als Salze, sondern zeigen vollständig die Eigenschaften ihrer Bestandteile. Es gelingt nicht die Herstellung einer entsprechenden Orthosalpetrigen Säure oder Orthosalpetersäure.

Über Alkylamino- und Aralkylaminothioschwefelsäuren.

(Zugleich 10. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine[1].)

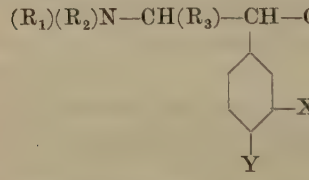
Von

H. Bretschneider

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck[2].

(Eingelangt am 21. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Anlaß zu der folgenden Arbeit war der Wunsch, Verbindungen kennenzulernen, die sich von dem therapeutisch wichtigen Typ der Phenylalkanolamine (1) durch Ersatz des alkoholischen Hydroxyls der



$R_1 = R_3 = H$ oder Alkyl,
X, Y = H oder OH bzw. CH_3CO_2, (1)

Seitenkette durch verschiedene Thioreste, wie $—S \cdot SO_3H$, —SH bzw. —S—S— ableiten. Für Vergleichszwecke war auch die Kenntnis von einigen rein aliphatischen Analogen erwünscht.

Trotz der großen Anzahl von Phenyl-äthylaminderivaten verschiedenster Art und Abwandlung, die seit der Entdeckung des Adrenalins hergestellt wurden[3], sind Verbindungen der von uns angestrebten Art unseres Wissens nicht bearbeitet worden. Dies ist eigentlich überraschend,

[1] 9. Mitteilung, Mh. Chem. **81**, 31 (1950).

[2] Der Hauptteil des experimentellen Materials dieser Arbeit, über welche auszugsweise auf der Tagung des Vereines Österr. Chemiker vom 28. Mai 1949 in Linz a. D. referiert werden sollte, war in einem Laboratorium der Firma *C. H. Boehringer* Sohn, Ingelheim a. Rhein, in den Jahren 1941 bis 1944 erarbeitet worden. Es sei der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt. — In einem sei auch an dieser Stelle Fräulein *Friedl Metzler*, Ingelheim, für die geschickte Mithilfe bei den Versuchen der Dank ausgesprochen.

[3] Vgl. *Guggenheim*, Die biogenen Amine. Basel: S. Karger-Verlag. 1940.

weil die pharmakologische Untersuchung des aliphatischen Stammkörpers der geplanten *arylierten* Verbindungen des Cystamins bzw. Cysteamins, welches ein Decarboxylierungsprodukt der wichtigen Aminosäure Cystein bzw. Cystin ist, als solches aber im Körper nur in Form seines Oxydationsproduktes, der Aminoäthylsulfonsäure, aufgefunden wurde, recht interessante Ergebnisse lieferte[4].

Eine einzige Arbeit ist uns bekanntgeworden, die aber nur in entfernterem Zusammenhang mit unserem Thema steht: *V. Prelog* und Mitarbeiter[5] stellten in jüngster Zeit Schwefelanaloge von β-Oxy-β-aryläthylaminen her, in welchen aber das Schwefelatom nicht den Platz des Hydroxyls der Seitenkette, sondern den des Stickstoffatoms einnimmt und als Thioäther oder Sulfoniumsalz vorliegt.

In dieser Arbeit sei nun die Darstellung und Eigenschaften von einigen Alkylamino- und Aralkylaminothioschwefelsäuren der allgemeinen Formel (2) besprochen, die einen unseres Wissens noch nicht beschriebenen neuen Typ innerer Salze vorstellen:

$$R_1R_2 \cdot N \cdot CH(R_3) \cdot CH(R_4) \cdot S \cdot SO_3H \quad \text{bzw.}$$

$$R_1R_2NH^{(+)} \cdot CH(R_3)CH(R_4)S \cdot SO_3^{(-)} \qquad (2)$$

$$(R_1 — R_3 = H \text{ oder Alkyl, } R_4 = H \text{ oder Aryl}).$$

Die Darstellung der Verbindungen erfolgt durch Umsatz der entsprechenden β-Halogenalkylamin- bzw. β-Halogenaralkylaminsalze von Formel (3), über deren Gewinnung, soweit sie nicht schon bekannt waren, in der 5. Mittlg.[6] neue Wege angegeben wurden, mit der äquivalenten Menge Natriumthiosulfat in wäßriger Lösung.

$$HX \cdot R_1R_2N \cdot CH(R_3) \cdot CH(R_4) \cdot X \qquad (3)$$

$$[X = \text{Halogen}, \quad R_1 — R_4 \text{ wie in (2).}]$$

Der Umsatz wird bei erhöhter Temperatur (80 bis 100°) vorgenommen und ist je nach der Reaktivität des organisch gebundenen Halogenatoms in (3), die bekanntlich bei Gleichheit des Halogens von der Art des Restes R_4 (H, Alkyl, Phenyl, m-Oxyphenyl, p-Oxyphenyl, m,p-Dioxyphenyl) konstitutionell abhängig ist und in der genannten Reihenfolge ansteigen dürfte (vgl. 5. Mittlg.), in Zeiten von etwa 2 Stdn. bis zu wenigen Min. beendet. Das Ende der Reaktion kann an dem Ausbleiben der S-Abscheidung in einer Probe auf verdünnten Mineralsäurezusatz erkannt werden, weil die gebildeten Thioschwefelsäuren von diesen nicht wie unverändertes Natriumthiosulfat unter Schwefelabscheidung

---

[4] Betreffs der Pharmakologie des Cystamins und der hier und in der nächstfolgenden Arbeit hergestellten Verbindungen siehe diese.

[5] *Prelog* und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **27**, 1209 (1944).

[6] 5. Mitteilung, Mh. Chem. **78**, 82 (1948).

zersetzt werden. Zum Umsatz von hydrolytisch besonders empfindlichen Halogenaralkylaminen, wie sie z. B. diacetoxylierte Vertreter vorstellen, wurde zur Schonung der Phenacetoxygruppe statt Wasser 1%ige Essigsäure als Lösungsmittel benutzt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das nur aus Alkalihalogenid und dem Reaktionsprodukt besteht, richtet sich nach der Löslichkeit desselben und ist infolge der ausgezeichneten *Kristallisationsfreudigkeit* in dieser Verbindungsreihe einfach. Während die niedermolekularen rein aliphatischen Vertreter von Formel (2), $R_1 — R_4 = H$ oder Alkyl, in Wasser ziemlich leicht löslich sind und auf Grund ihrer nicht großen, aber immerhin vorhandenen Löslichkeit in niederen Alkoholen vom Alkalihalogenid getrennt werden müssen, sind die Aralkylverbindungen (R_4 = Phenyl- oder Acetoxyphenyl) in Wasser schwer bis schwerst löslich und kristallisieren aus dem Reaktionsgemisch.

Alkylamino- und Aralkylaminothioschwefelsäuren sind wie die seit langem bekannten und ähnlich dargestellten, nach ihrem Entdecker „*Bunte*" Salze[7] benannten N-freien alkyl- bzw. aralkylthioschwefelsauren Na-Salze $R \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3Na$ in Wasser mit neutraler Reaktion löslich. Im Gegensatz zu den aus den *Bunte*-Salzen in Freiheit gesetzten Säuren sind die Salze und auch die hier beschriebenen Aminothioschwefelsäuren, die man als „innere *Bunte*-Salze" bezeichnen *könnte, auch in kochendem* Wasser relativ beständig und können ohne besondere Zersetzungserscheinungen daraus umgelöst werden. Die relativ große Stabilität der Reaktionsprodukte im Vergleich zu den N-freien Alkyl- und Aralkylthioschwefelsäuren spricht für den inneren Salzcharakter (Zwitteroincharakter) der Verbindungen. Von einem entfernten Analogen, dem sauren Ephedrinschwefelsäureester, wird eine ähnliche überraschende Stabilität beschrieben[8].

An den Phenolgruppen acetylierte Vertreter, welche ebenfalls aus Wasser umgelöst werden können, werden dabei freilich in geringem Ausmaß zu den um vieles leichter löslichen phenolischen Derivaten verseift.

Für die planmäßige Darstellung solcher *nicht an den Phenolhydroxylen acetylierten Vertretern*, die für die pharmakologischen Untersuchungen wegen ihrer besseren Wasserlöslichkeit und Beständigkeit gegen Hydrolyse wünschenswert waren:

VIIIa Methylaminomethyl-3,4-dioxybenzylthioschwefelsäure,
IXa Dimethylaminomethyl-3,4-dioxybenzylthioschwefelsäure,
Xa Isopropylaminomethyl-3,4-dioxybenzylthioschwefelsäure,

wurde nicht der Weg über die noch unbekannten und vermutlich sehr instabilen Chlorhydrochloride vom allgemeinen Typ:

[7] *Bunte*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 646 (1874).
[8] *Emde*, Helv. chim. Acta **12**, 402 (1929).

$3,4\,(HO)\cdot C_6H_3\cdot CH(Cl)\cdot CH_2\cdot NR_2HCl$

gewählt, sondern die schonende *Ablösung* der Acetylreste aus den acetylierten Thioschwefelsäuren VIII, IX und X.

Es gelang diese etwas heikle Reaktion durch *Umesterung* mit *Alkohol* unter dem Einfluß von katalytischen Mengen Mineralsäure, wie sie an einfachen Typen, z. B. Acetaten des Brenzcatechins, Naphthols, von *Baltzly* und *Buck*[9] beschrieben wurde. Daß bei dieser Methode keine Veränderung an der ebenfalls durch Säurekatalyse hydrolytisch angreifbaren —S—SO_3H-Gruppe erfolgt, war freilich nicht vorherzusehen. Die Isolierung der durch Behandlung aus VIII, IX gebildeten Verseifungsprodukte VIIIa, IXa und Xa kann am einfachsten durch Tieftemperaturkonzentration erfolgen, da die Reaktionsprodukte sich sehr gut kristallisiert aus den eingeengten Lösungen abscheiden. Die Reaktionsprodukte können aus Wasser oder Methylalkohol umgelöst werden und stellen im markanten *Gegensatz* zu den Stammverbindungen der 3,4-Dioxyphenylklasse, welche, wie das Adrenalin, in Lösung und Substanz infolge ihrer Sauerstoffempfindlichkeit sich sehr leicht *verfärben*, in *rein weißer Farbe* haltbare Verbindungen vor; auch die wäßrigen Lösungen der Verbindungen, welche ein pH 5 zeigen, verfärben sich nicht beim offenen Stehen, geben aber die für Brenzcatechin typische tiefgrüne Eisenchloridreaktion. Die auffallende Beständigkeit der Verbindungen VIII, IX, X dürfte auf eine durch die Verbindung selbst oder eventuelle Umwandlungsprodukte bewirkte Maskierung von Metallspuren zurückführbar sein.

Die Darstellung der opt.-akt. (—)-Methylaminoäthylbenzylthioschwefelsäure (V) in — wie wir annehmen — opt. reiner Form aus einem an (—)-Chlorephedrin-HCl nur angereichertem Gemisch mit (+)-Chlorpseudoephedrin-HCl (vgl. 5. Mittlg.[6]) war möglich durch die *Schwerlöslichkeit* des Reaktionsproduktes und seine große *Beständigkeit* gegen Erhitzen mit Wasser. Es konnte so durch wiederholtes Umlösen aus heißem Wasser die (—)-Verbindung bis zur konstanten Drehung von $[\alpha]_D = -201°$ herausgereinigt werden. Das in Wasser viel leichter lösliche (+)-Diastereomere (IV) wurde aus dem leicht zugänglichen opt. reinen (+)-Chlorpseudoephedrin-HCl bequem in reinem Zustand gewonnen. Durch diese Trennmöglichkeit der beiden Thioschwefelsäuren kann man die Reindarstellung des nicht leicht zugänglichen (—)-Chlorephedrin-hydrochlorid umgehen.

Die „Schmelzpunkte" der bisher dargestellten Verbindungen liegen alle über 100° und stellen Zersetzungspunkte vor.

Die Größe der Bildungstendenz der neuen Verbindungen zeigt sich an der Reaktion des Methylamino-methyl-3,4-diacetoxyphenyl-chlormethanhydrochlorids [Formel (3), $R_1 = CH_3$, $R_2 — R_3 = H$, $R_4 =$ Di-

[9] *Baltzly*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2022 (1941).

acetoxyphenyl] und ähnlicher Verbindungen, deren ungemein reaktionsfähiges, organisch gebundenes Halogen vor seiner hydrolytischen Abspaltung in Wasser den Umsatz mit Natriumthiosulfat eingeht.

Von den Reaktionen der Thioschwefelsäuren sei als wichtigste ihre saure Hydrolyse genannt, die zu den entsprechenden Thiolen und Schwefelsäure in der Hauptreaktion führt:

$$R_1R_2 \cdot N \cdot CH(R_3) \cdot CH(R_4) \cdot S \cdot SO_3H + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow R_1R_2 \cdot N \cdot CH(R_3) \cdot CH(R_4) \cdot SH + H_2SO_4.$$

Der Nachweis der beiden gelösten Hydrolyseprodukte, die mit *konzentrierter* Salzsäure in der Kälte, mit *verdünnter* in der Wärme gebildet werden, kann bezüglich des Thiols durch Natriumnitroprussid und Alkali geführt werden und gestattet die Erkennung der Aminoalkyl- bzw. Aminoaralkyl-thioschwefelsäuren. Diese hydrolytische Reaktion, geeignet zur präparativen Darstellung der *Thiole* und aus ihnen der entsprechenden *Disulfide*, soll gemeinsam mit anderen Reaktionen Gegenstand der nächstfolgenden Mitteilung sein.

Dargestellt wurden folgende Alkylamino- bzw. Aralkylaminothioschwefelsäuren:

Subst.	Name
I	Aminoäthyl-thioschwefelsäure,
II	Diäthylamino-äthylthioschwefelsäure,
III	Methylaminomethyl-benzylthioschwefelsäure,
IV	Dimethylaminomethyl-benzylthioschwefelsäure,
V	(+)-Methylaminoäthyl-benzylthioschwefelsäure,
VI	(—)-Methylaminoäthyl-benzylthioschwefelsäure,
VII	Methylaminomethyl-3-acetoxybenzylthioschwefelsäure,
VIII	Methylaminomethyl-4-acetoxybenzylthioschwefelsäure,
IX[10]	Dimethylaminomethyl-4-acetoxybenzylthioschwefelsäure,
X	Methylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzylthioschwefelsäure,
Xa	Methylaminomethyl-3,4-dioxybenzylthioschwefelsäure,
XI	Dimethylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzylthioschwefelsäure,
XIa	Dimethylaminomethyl-3,4-dioxybenzylthioschwefelsäure,
XII	Isopropylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzylthioschwefelsäure,
XIIa	Isopropylaminomethyl-3,4-dioxybenzylthioschwefelsäure.

In nachfolgender Tabelle 1 seien die Formeln der eben erwähnten Verbindungen, deren Zersetzungspunkte, die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte β-Halogenalkylamino- bzw. β-Halogen-β-phenylalkylaminosalz, sowie der übliche Name der diesen beiden Verbindungen zugrunde liegenden Stammsubstanz zusammengefaßt:

[10] Die Darstellung dieser Verbindung soll in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Tabelle 1.

Nr.	Formel	Zersetzungspunkt °C	Ausbeute %	Stammsubstanz
I	$H_2N \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$	184	74	Aminoäthanol, Colamin
II	$(C_2H_5)_2N \cdot CH_2CH_2 \cdot SSO_3H$	154	90	Diäthylaminoäthanol
III	$CH_3NH \cdot CH_2CH(C_6H_5) \cdot SSO_3H$	204	88	Methylaminomethyl-phenyl-carbinol
IV	$(CH_3)_2N \cdot CH_2CH(C_6H_5) \cdot SSO_3H$	206	90	Dimethylaminomethyl-phenylcarbinol
V	$CH_3NH \cdot CH(CH_3)CH(C_6H_5) \cdot SSO_3H$	181 $[\alpha]_D = +218$	48	d-Pseudoephedrin
VI	wie oben	235 $[\alpha]_D = -201$	—	l-Ephedrin
VII	$CH_3NH \cdot CH_2CH(C_6H_4 \cdot O_2CCH_3\,(m)) \cdot SSO_3H$	163	55	rac. Adrianol (m-Synephrin)
VIII	$CH_3NH \cdot CH_2CH(C_6H_4 \cdot O_2CCH_3\,(p)) \cdot SSO_3H$	166	55	Sympatol (p-Synephrin)
IX	$(CH_3)_2N \cdot CH_2CH(C_6H_4 \cdot O_2CCH_3\,(p)) \cdot SSO_3H$	216	—	Oxyhordenin
X	$CH_3NH \cdot CH_2CH(C_6H_3 \cdot (OR)_2\,(m, p)) \cdot SSO_3H$	R = CH_3CO— 197	40—50	Adrenalin
Xa	wie oben, jedoch	R = H 150	—	Adrenalin
XI	$(CH_3)_2N \cdot CH_2CH(C_6H_3 \cdot (OR)_2\,(m, p)) \cdot SSO_3H$	R = CH_3CO— 172	83	Metadren
XIa	wie oben, jedoch	R = H 150	—	
XII	$(CH_3)_2CHNH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_3 \cdot (OR)_2\,(m, p)) \cdot SSO_3H$	R = CH_3CO— 202	75	Aludrin
XIIa	wie oben, jedoch	R = H 167	—	

Experimenteller Teil.

Aminoäthyl-thioschwefelsäure (I).

Bromäthylaminhydrobromid[11]. 10,4 ccm 66%ige Bromwasserstoffsäure wurden mit 40 ccm Äther überschichtet und 2,5 ccm Äthylenimin unter Kühlung tropfenweise eingetragen. Dann wurde auf 30° erwärmt, darauf der Äther und anschließend das Wasser im Vak. vertrieben. Der kristalline Eindampfrest wurde aus Alkohol-Äther unter Kohlezusatz umgelöst. 4.47 g vom Schmp. 169 bis 173°. Ausbeute zirka 45%.

Nach 1std. Erhitzen von 10,24 g Bromäthylamin-HBr mit 12,4 g Natriumthiosulfat (1 Mol) in gleicher Menge Wasser auf dem Wasserbad ist kein Thiosulfat mit Salzsäure mehr nachweisbar. Nach einer weiteren $^1/_2$ Std. versetzte man die während des Erhitzens etwas eingeengte klare Lösung zur Kristallisation mit 120 ccm heißem 95%igem Alkohol. 5,6 g Kristalle (74% d. Th.) vom Schmp. 184° wurden nochmals aus der 100fachen Menge heißen Methylalkohols unter Filtration vom Ungelösten und starkem Einengen umkristallisiert. 3,6 g vom konst. Schmp. 189° u. Z. Die Verbindung ist im Wasser leicht löslich. Die Lösung in 5%igem Silbernitrat ist ebenfalls zunächst klar, färbt sich aber allmählich, besonders beim Erwärmen, gelb, dann dunkel, ohne aber eine Fällung zu geben.

$C_2N_7O_3NS_2$ (151,21). Ber. N 8,91, S 40,79. Gef. N 8,37, S 40,1.

Diäthylaminoäthyl-thioschwefelsäure (II).

β-Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid[12]. 57 ccm Diäthylaminoäthanol ($Sdp._{18}$ 55 bis 60°), mit 150 ccm abs. Äther verdünnt, wurden mit 72 ccm zirka 6,4 n alkohol. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Das anfallende Hydrochlorid wird mit Äther gewaschen. 59,4 g vom Schmp. 130 bis 131°.

25 g Hydrochlorid des Diäthylaminoäthanols wurden in 12,5 ccm Chloroform suspendiert und 15,5 ccm Thionylchlorid unter Kühlung zugegeben. Die entstandene Lösung wird 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Der darauf im Vak. hergestellte Trockenrest des Ansatzes (28 g) wurde aus 60 ccm Chloroform und viel Äther umgelöst. 27,4 g vom Schmp. 210 bis 211°.

$C_6H_{15}NCl_2$ (172,10). Ber. Cl 41,22. Gef. Cl 40,97.

2,5 g Chloräthyl-diäthylaminohydrochlorid wurden auf dem Wasserbad mit 3,6 g Natriumthiosulfat in 2 ccm Wasser 1 Std. erhitzt. Nach Kühlung wird vom ausgeschiedenen NaCl abgesogen. Der Trockenrest des Filtrats lieferte nach dem Auskochen mit 40 ccm Methylalkohol, Filtration und starkem Einengen des Filtrats 2,8 g der Thioschwefelsäure in Form derber Prismen, die mit Aceton und Äther gewaschen wurden. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich. Auch nochmaliges Umlösen aus der 25fachen Menge abs. Alkohol erhöht den Schmp. 154° u. Z. nicht mehr.

$C_6H_{15}O_3NS_2$ (213,32). Ber. N 6,57, S 30,06. Gef. N 6,34, S 29,1.

Methylaminomethyl-benzyl-thioschwefelsäure (III).

Methylaminomethyl-phenylchlormethan-hydrochlorid. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte über die literaturbeschriebenen Vorstufen des Amino-

[11] Vgl. *Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1054 (1888).
[12] *Gough* und *King*, J. chem. Soc. (London) **1928**, 2437.

ketons[13] bzw. Aminocarbinols[14], deren Gewinnung nach den Angaben aber nur in sehr schlechter Ausbeute möglich ist. Folgendes Verfahren erscheint rationeller:

ω-Methylamino-acetophenon-hydrochlorid. 100 g rohes ω-Bromacetophenon (zirka 6% feucht) wurden in 100 ccm Benzol gelöst und in $1^1/_2$ Stdn. in eine kräftig turbinierte 40%ige wäßr. Methylaminlösung (200 ccm, zirka 3 Mol) eingetragen, deren Temp. auf 10° gehalten wurde. Nach $^1/_4$stünd. Nachrühren wurde in Äther aufgenommen und die Ätherschicht durch gründliches Waschen vom Methylamin befreit. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wird mit $^1/_{10}$ ihres Volums an abs. Alkohol versetzt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wodurch das reine Chlorhydrat zur Abscheidung kommt. Das Einleiten ist beim Auftreten einer Farbänderung und beginnendem Verschmieren des Chlorhydrats sofort zu unterbrechen, ungeachtet, daß die Lösung noch nicht mit Chlorwasserstoff neutralisiert ist und auf feuchtes Kongopapier noch keine Reaktion anzeigt. An mit Aceton gewaschenem Chlorhydrat werden zirka 22 g erhalten. (Bei Fortsetzen des Einleitens tritt Abscheidung teeriger, acetonlöslicher Harze ein.) Umlösbar aus 3,5 Teilen abs. Alkohol. Schmp. 200 bis 205°, laut *Beilstein* 219°.

Methylaminomethyl-phenylcarbinol. 52 g Aminoketon-HCl, in 100 ccm Wasser gelöst, wurden an dem aus 12,5 ccm 2% Palladiumchlorür auf 2,25 g Kohle in 10 ccm Wasser bereitetem Pd-Katalysator unter ständigem Erwärmen auf 80° hydriert. Erst nach $2^1/_2$ Tagen war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die durch starke Lauge aus dem Katalysatorfiltrat abgeschiedene, mit Äther isolierte Carbinolbase kristallisiert aus der scharf getrockneten, eingeengten Ätherlösung unter Kühlung auf — 20°. 35 g vom Schmp. 76° (Literaturang. 76°). Das in Alkohol-Ätherlösung dargestellte Chlorhydrat zeigt einen Schmp. 106 bis 107° (Literaturang. 105 bis 106°).

ω-Methylaminomethyl-phenylchlormethan-hydrochlorid. 2,3 g ω-Methylaminomethyl-phenylcarbinol-hydrochlorid (Mol.-Gew. 187,67) wurden in eine eisgekühlte Mischung von 6,3 ccm Chloroform und 5 ccm Thionylchlorid eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen. Sodann wurde der Ansatz im Vak. etwas eingeengt, wobei sofort Kristallisation einsetzte, die durch Zugabe von 60 ccm Äther vervollständigt wurde. Die mit Methanol-Äther (1 : 4), dann mit reinem Äther gewaschenen Kristalle schmelzen bei 175° u. Z. Zur Analyse aus Methanol kristallisiert, Zersp. 177°.

$C_9H_{13}NCl_2$ (206,10). Ber. Cl 34,40. Gef. Cl 34,10.

ω-Methylaminomethyl-benzylthioschwefelsäure. 1,8 g Chlorhydrochlorid und 2,8 g (1,3 Mol) Natriumthiosulfat wurden in 4,5 ccm Wasser am siedenden Wasserbad in Lösung gebracht. 20 Min. nach Beginn der Kristallisation wurde vom Wasserbad entfernt, auf Eis gestellt, abgesaugt und mit Eiswasser und Äther gewaschen. Aus Wasser umgelöst 1,9 g (88% d. Th.); Kristalle vom Schmp. 204° u. Z.

$C_9H_{13}O_3NS_2$ (247,32). Ber. S 25,9. Gef. S 25,6.

---

[13] *Rumpel*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **237**, 237 (1899). — *Busch*, J. prakt. Chem. (2) **83**, 429 (1911). — *Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1337 (1914). — *Almström*, Liebigs Ann. Chem. **409**, 300 (1915). — *Adams*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2287 (1928).

[14] *Adams*, l. c.

Dimethylaminomethyl-benzyl-thioschwefelsäure (IV).

Dimethylaminomethyl-phenyl-chlormethan-hydrochlorid (Darstellung vgl. 5. Mittlg.[6]).

73,7 g des Chlorhydrochlorids wurden mit 110,5 g Natriumthiosulfat (1,2 Mol) und 175 ccm Wasser auf dem siedenden Wasserbad in Lösung gebracht. Alsbald setzte Kristallisation ein, welche nach etwa 20 Min. Erhitzen durch Einstellen in Eis vervollständigt wird. 82,9 g vom Schmp. 201°, gewaschen mit Eiswasser, Aceton, Äther, bei 100° im Vak. getrocknet. Zur Analyse wurden 2,9 g nochmals aus 48 ccm siedendem Wasser umgelöst. 2,5 g vom Schmp. 206° u. Z. Die Verbindung ist bei Zimmertemp. zu etwa $^1/_2$% in Wasser löslich.

$C_{10}H_{15}O_3NS_2$ (251,35). Ber. N 5,36, S 24,53. Gef. N 5,34, S 23,8.

(+)-Methylaminoäthyl-benzyl-thioschwefelsäure (V).

(+)-Chlor-pseudo-ephedrin-hydrochlorid ($[\alpha]_D = +107°$, Darstellung nach *Emde*[15]).

19 g (+)-Chlorhydrochlorid wurden zu 21,4 g Natriumthiosulfat in 40 ccm heißem Wasser eingetragen (Lösung, dann Ölabscheidung). Nach 1stünd. Stehen bei Zimmertemp. wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und die darauf entstandene Kristallisation nach dem Erkalten isoliert und mit Eiswasser nachgewaschen. 21,3 g Rohprodukt, welches zur Erzielung optischer Reinheit 4mal aus heißem Wasser (zirka 5fache Menge) umgelöst wurde. Die Spitzenfraktion 10,5 g (47% d. Th.) zeigte einen Schmp. von 181° und ein $[\alpha]_D^{20°} = +208°$. Nochmaliges Umlösen erhöht den Zersp. nicht, hingegen vielleicht etwas den Drehwert (Fehlermöglichkeit: geringe Einwaage wegen Schwerlöslichkeit). Drehwert $[\alpha]_D^{20°} = +218°$ (57,3 mg ad 25 ccm Wasser, 2-dm-Rohr, $\alpha = +1{,}00°$). Aus den Mutterlaugen erzielbare Kristallisationen sind viel schwächer rechtsdrehend und vermutlich durch die isomere (—)-Verbindung verunreinigt. Da von einem sterisch einheitlichen Chlorhydrochlorid ausgegangen wurde, ist es auf Grund dieses Befundes nicht ausgeschlossen, daß der Umsatz mit Thiosulfat sterisch nicht einheitlich verläuft, sondern unter teilweiser *Walden*-Inversion.

$C_{10}H_{15}O_3NS_2$ (261,35). Ber. N 5,35, S 24,53. Gef. N 5,35, S 25,15.

(—)-Methylaminoäthyl-benzyl-thioschwefelsäure (VI).

Bezüglich der Darstellung von an (—)-Chlorephedrinhydrochlorid angereicherten Gemischen aus (+)-Pseudoephedrin-Base und Thionylchlorid vgl. 5. Mittlg.[6].

58,6 g optisch unreines (—)-Chlorephedrin-HCl vom $[\alpha]_D^{20°}$ = zirka + 30°, wurde in die heiße Lösung von 66 g Natriumthiosulfat in 250 ccm Wasser eingetragen und der Ansatz 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde die bald nach Beginn einsetzende Kristallabscheidung durch Abkühlen in Eiswasser vervollständigt. Man erhält 57 g Rohprodukt, das durch Umlösen aus heißem Wasser (jeweils zirka 26- bis 30fachen Menge) weiter gereinigt wird. Nach 2 Umkristallisationen resultierten 20,5 g glashelle Stäbchen der (—)-Methylaminoäthyl-benzylthioschwefelsäure vom Schmp. 235° u. Z. und einem $[\alpha]_D^{20°} = -201°$. Der Wert kann infolge der Schwerlöslichkeit

[15] *Emde*, Helv. chim. Acta **12**, 384 (1929).

der Verbindung nicht als allzu genau betrachtet werden (39,8 mg ad 25 ccm Wasser, 2-dm-Rohr, $\alpha = -0{,}64°$). Die Löslichkeit ist bei Zimmertemp. zirka $^1/_4$% in Wasser, in organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung äußerst schwer löslich.

$C_{10}H_{15}O_3NS_2$ (261,35). Ber. N 5,36, S 24,53. Gef. N 5,29, S 24,2.

Die Mutterlauge der Darstellung enthält sicher das (+)-drehende Isomere, welches daraus gut kristallisiert, aber nicht leicht in opt. Reinheit erhältlich sein dürfte, wie Vorversuche zeigten.

Methylaminomethyl-3-acetoxybenzyl-thioschwefelsäure (VII).

Bezüglich Darstellung von Methylaminomethyl-3-acetoxyphenylchlormethan-HCl vgl. 5. Mittlg.[6].

23,33 g Methylaminomethyl-3-acetoxyphenylchlormethan-HCl (Schmp. 143 bis 146°) wurden in die heiße Lösung von 22,7 g Natriumthiosulfat (5% Überschuß) in 40 ccm 1%iger Essigsäure eingetragen und der Ansatz 20 Min. auf 80 bis 90° erhitzt. Das auf Impfen sich aus dem Reaktionsgemisch abscheidende kristalline Rohprodukt wurde abgesogen und vorsichtig mit Eiswasser und Aceton gewaschen. Es wurde zur völligen Reinigung aus derselben Menge $^1/_2$%iger Essigsäure oder aus der 20fachen Menge Methanol umgelöst und zeigte einen Schmp. 163 bis 164° u. Z. Ausbeute zirka 12 g. Die mit warmem Wasser bereitete 2%ige Lösung schied bei Zimmertemp. keine Kristalle ab.

$C_{11}H_{15}O_5NS_2$ (305,36). Ber. S 21,00. Gef. S 21,11.

Methylaminomethyl-4-acetoxybenzyl-thioschwefelsäure (VIII).

Bezüglich der Darstellung von Methylaminomethyl-4-acetoxyphenylchlormethanhydrochlorid vgl. 5. Mittlg.[6].

65 g des Chlorhydrochlorids wurden im Laufe von 8 Min. in die zirka 80° heiße Lösung von 57 g Natriumthiosulfat (= 10% Überschuß) in 100 ccm 1%iger Essigsäure eingetragen und der Ansatz weitere 10 Min. auf 80 bis 90° erhitzt. Man ließ durch Einstellen in heißes Wasser langsam auf Zimmertemp. erkalten und sog nach mehreren Stunden den dicken Kristallbrei ab, der mit Eiswasser salzfrei und mit 50%igem Alkohol, Aceton und Äther schließlich trocken gewaschen wurde. 43 g (57% d. Th.) Kristalle, analysenrein nach Umlösen aus derselben Menge 1%iger Essigsäure. Schmp. 166° u. Z.

$C_{11}H_{15}O_5NS_2$ (305,36). Ber. N 4,59, S 21,00. Gef. N 4,53, S 20,65.

Die Verbindung ist in heißem Methanol weniger löslich als in Wasser, noch etwas schwerer in 95%igem Alkohol und sehr wenig in Aceton. Die wäßr. Lösung der Verbindung reagiert auf Lackmus neutral, gibt mit Pikrinsäure keine Fällung und reagiert mit alkalischer Plumbitlösung sofort unter Schwarzfärbung.

Methylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzyl-thioschwefelsäure (X).

Bezüglich der Darstellung von Methylaminomethyl-3,4-diacetoxyphenylchlormethanhydrochlorid vgl. 5. Mittlg.[6].

32,1 g des Chlorhydrochlorids wurden in die Lösung von 25,85 g Natriumthiosulfat in 80 ccm 1%igem Eisessig eingetragen. Nach 20 Min. Erhitzen auf 90° und Animpfen erfolgt die Kristallisation. Nach Isolierung mit Wasser,

Aceton und Äther gewaschen und bei 80° Vak. getrocknet: 17,3 g (49% d. Th.) vom Schmp. 192 bis 193°. Zur Analyse kann aus der etwa 10fachen Menge schwach essigsauren Wassers oder der 100fachen Menge Methanol umgelöst werden. Schmp. 197 bis 199° u. Z. Die warm bereitete, bei Zimmertemp. keine Kristalle absetzende Lösung der Substanz ist zirka $^1/_2$%ig.

$C_{13}H_{17}O_7NS_2$ (363,4). Ber. N 3,85, S 17,65. Gef. N 3,85, S 17,60.

Methylamino-methyl-3,4-dioxybenzyl-thioschwefelsäure (Xa).

a) 2,0 g X vom Schmp. 199° werden in 200 ccm Methanol heiß gelöst und mit 1,5 ccm 1,43 n alkohol. HCl versetzt und bei Zimmertemp. 16 Stdn. stehen gelassen. Man neutralisiert mit der entsprechenden Menge Natriummethylat, dampft im Vak. zur Trockene, nimmt mit 10 ccm abs. Alkohol auf, filtriert vom ungelösten NaCl und stellt neuerlich den Trockenrest her. Nach Wiederholung dieser Maßnahme wird schließlich aus 3 ccm Methanol kristallisiert. Nach Waschen mit eiskaltem Methanol, Aceton und schließlich Äther 1,12 g Kristalle vom Schmp. 148 bis 149° u. Z. und Braunfärbung (73% d. Th.). Eine nochmalige Kristallisation des Produktes aus Methylalkohol erhöht den Zersp. fast gar nicht (149 bis 150°). — Die Substanz ist in Wasser von 20° zu etwas über 2% löslich und zeigt in dieser Lösung ein pH von 5 bis 5,2 (Lyphanpapier). Mit Eisenchloridlösung versetzt, tritt eine tiefgrüne Färbung auf. In der Kälte mit verd. HCl angesäuert und mit Bariumchlorid versetzt, tritt keine Fällung auf, wohl aber, wenn die angesäuerte Lösung längere Zeit gekocht wurde.

$C_9H_{13}O_5NS_2$ (279,32). Ber. N 5,02, S 22,96. Gef. N 5,00, S 22,99.

6,2 g der Verbindung vom Schmp. 150°, aus 10 ccm heißem Wasser umgelöst, ergaben 5,24 g vom Schmp. zirka 100° unter Aufschäumen, aber ohne Braunfärbung. Dieser Zersp. wird auch nach dem Konstanttrocknen bei 100° und 0,5 mm beobachtet. Wird *1 g* dieses vermutlichen Hydrats aus zirka *60 ccm* Methanol umkristallisiert, so erhält man die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 149 bis 150° u. Z. und Braunfärbung zurück.

b) Umesterung ohne anschließende Neutralisation der Salzsäure:

2,0 g X wurden in 200 ccm abs. Methanol kochend gelöst und heiß mit 1,5 ccm 1,43 n alkohol. HCl versetzt. Nach 18stünd. Stehen bei Zimmertemp. wurde die Methanollösung bei einer 30° nicht übersteigenden Innentemp. sehr stark im Vak. eingeengt. Auf Impfen erfolgt langsame Kristallisation des Verseifungsproduktes, welches, wie oben beschrieben, isoliert wurde. 0,95 g vom Schmp. 148 bis 150° u. Z. 62% d. Th.

Dimethylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzyl-thioschwefelsäure (XI).

Die Darstellung des schon lange bekannten, aber nicht gut beschriebenen Dimethylaminomethyl-3,4-dioxyphenylcarbinols[16] und seine Überführung in das entsprechende Chlorderivat nahmen wir auf folgende Weise vor:

Dimethylamino-3,4-dioxyacetophenon: 190 g ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenon wurden in 500 ccm abs. vergälltem Alkohol suspendiert und unter starkem Rühren 500 ccm wäßr., zirka 40%iger Dimethylaminlösung während 1 Std. bei maximal 40° eingetragen (Kühlung). Nach $1^1/_4$ Stdn. wurde bei Wasserbadtemp. und 20 Torr. bis auf ein Rückstandsgewicht von 325 g eingeengt,

[16] *Dziergowsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, Ref. 812; Frdl. **3**, 858; Höchster Farbw., D. R. P. 157300; Chem. Zbl. **1905 I**, 315.

unter guter Kühlung 160 ccm zirka 6 n alkoholische Salzsäure zugesetzt (kongosaure Reaktion) und nun mit 100 ccm Alkohol verrührt. Die isolierten Kristalle wurden mit 95%igem Alkohol, dann mit Aceton und Äther gewaschen. Mit Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man zirka 122 g des Hydrochlorids (50% d. Th.), die, aus der etwa 5fachen Menge Methanol umkristallisiert, ein völlig reines Produkt ergaben. Schmp. 236 bis 237° u. Z.

Amorphes Dimethylaminomethyl-3,4-dioxyphenylcarbinol-hydrochlorid. 47,4 g Aminoketonchlorhydrat wurden in 80 ccm Wasser gelöst und die mit Aktivkohle geschüttelte und filtrierte Lösung zu der in 20 ccm Wasser aushydrierten Pd-Kohlesuspension (entsprechend 1 g Pd-Metall) gegeben und mit 70 ccm Wasser nachgewaschen. Unter ständigem Warmhalten des Kolbens wurde die ber. Gasmenge ohne Überdruck in 12 Stdn. aufgenommen. Das Filtrat vom Katalysator wurde im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 80° bis zum Sirup eingeengt und dieser zur Entfernung von Säureresten mit Aceton digeriert, in Lösung gegangenes Chlorhydrat mit Äther gefällt und die überstehende Lösung verworfen. Nach neuerlichem Trocknen ist das hochviskose Harz zum Umsatz mit Acetylchlorid bereit.

Dimethylaminomethyl-3,4-diacetoxyphenylchlormethan-hydrochlorid. Der farblose Sirup des Carbinolhydrochlorids wurde durch mehrstündiges Schütteln mit 150 ccm HCl-Gas gesättigtem Eisessig gelöst und 100 ccm Acetylchlorid zugesetzt. Nach Stehen über Nacht negative Eisenchloridreaktion einer verdampften Probe. Der bei 60° Badtemp. und 20 Torr. hergestellte harzartige Trockenrest (63 g) kristallisierte nach dem Übergießen mit 60 ccm warmem Aceton sofort. Nach gutem Abkühlen wurde abgesogen und mit eiskaltem Aceton und Äther gewaschen. 46,9 g exsikkatorgetrocknetes Produkt vom Schmp. 170 bis 171°. Zur Analyse wurde eine Probe nochmals mit Aceton verrieben, abgesogen und gewaschen, wodurch ein Schmp. von 175° u. Z. erhalten wurde.

$C_{14}H_{19}O_4NCl_2$ (336,2). Ber. N 4,17. Gef. N 4,20.

Dimethylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzyl-thioschwefelsäure (XI).

24 g des Chlorhydrochlorids und 17,8 g Natriumthiosulfat wurden mit 20 ccm 1%iger Essigsäure vermischt. Die noch kalte, nicht ganz klare Lösung wurde auf dem siedenden Wasserbad 5 Min. erhitzt. Nach vorübergehender Ausbildung einer öligen Abscheidung wurde die klare Lösung vom Wasserbad genommen, worauf nach Animpfen Kristallisation erfolgte. Die nach Stehen im Eis isolierten Kristalle wurden mit Eiswasser digeriert und gewaschen, schließlich mit Aceton und Äther anhaftendes Wasser entfernt. Vakuumtrocken 26,0 g vom Schmp. 168 bis 169°. Die in organischen Lösungsmitteln sehr wenig lösliche Substanz wurde aus der etwa 8fachen Menge heißen Wassers zur Analyse umgelöst. Schmp. 172° u. Z.

$C_{14}H_{19}O_7NS_2$ (377,4). Ber. N 3,71, S 16,99. Gef. N 3,60, S 16,92.

Wie bei der Verbindung VIII zeigte die warm bereitete, bei Zimmertemp. etwa $^1/_2$%ige Lösung keine Eisenchloridreaktion und ein pH von 4,5 bis 4,8 gegen Lyphanpapier. Nach mehrtägigem Stehen jedoch ist die Lösung saurer geworden und mit Eisenchlorid eine teilweise Verseifung nachweisbar.

Dimethylaminomethyl-3,4-dioxybenzyl-thioschwefelsäure (XIa).

10,0 g XI, Schmp. 172°, wurden in 1000 ccm Methanol heiß gelöst und mit 7,5 ccm 1,43 n alkohol. HCl noch heiß versetzt. Nach 16stünd. Stehen

bei Zimmertemp. wurde die Lösung möglichst schonend eingeengt und in dem Konzentrat die Kristallisation durch Impfen eingeleitet. Nach längerem Stehen hatten sich 6,27 g Kristalle, welche mit eiskaltem Methanol, Aceton und Äther gewaschen worden waren, isolieren lassen (80% d. Th.). Die aus Methylalkohol kristallisierte Substanz enthält anscheinend Kristallösungsmittel, denn man beobachtet bei 100 bis 108° ein Aufschäumen und erst bei 147 bis 150° eine unter Braunfärbung eintretende Zersetzung. Die warm bereitete Lösung der Verbindung in Wasser, die auch bei Zimmertemp. stabil ist, ist zirka 1%ig. pH der Lösung zirka 4,5 (Lyphanpapier).

$C_{10}H_{15}O_5NS_2$ (293,35). Ber. N 4,78, S 21,86. Gef. N 4,38, S 22,19.

Isopropylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzyl-thioschwefelsäure (XII).

Bezüglich der Darstellung des Isopropylaminomethyl-3,4-diacetoxyphenylchlormethanhydrochlorids vgl. 5. Mittlg.[6].

34 g Chlorhydrochlorid wurden in der Lösung von 26,4 g Natriumthiosulfat in 90 ccm 1%iger Essigsäure eingetragen und 10 Min. auf 90° erhitzt. Das zunächst sich abscheidende Öl geht in Kristalle über. Nach insgesamt 20 Min. Erhitzen wurde unterbrochen. Die vollendete Kristallisation wurde mit Eiswasser in der Reibschale verrieben und schließlich auf der Nutsche mit Aceton und Äther gewaschen. 29,4 g vom Schmp. 199° u. Z. (77% d. Th.). Zur Analyse wurde 2mal aus der fast 100fachen Menge heißen Wassers umgelöst. Schmp. 215°.

$C_{15}H_{21}O_7NS_2$ (391,45). Ber. S 16,38. Gef. S 16,75.

Die Verbindung erwies sich in Wasser und organischen Lösungsmitteln als äußerst schwer löslich.

Isopropylaminomethyl-3,4-dioxybenzyl-thioschwefelsäure (XIIa).

7,8 g XII wurden in 1000 ccm siedendem Methanol gelöst und die noch warme Lösung mit 7,5 ccm 1,43 n alkohol. HCl versetzt. Da nach dem Abkühlen der Lösung geringe Kristallisation (vermutlich Ausgangsmaterial) eintrat, wurde nochmals bis zur Lösung kurz erwärmt. Nach 16stünd. Stehen bei Raumtemp. wurde die klargebliebene Lösung im Vak. stark eingeengt, wobei Kristallisation eintrat. Das abgesogene Produkt wurde mit eiskaltem Methanol, Aceton und Äther gewaschen. 5,05 g vom Schmp. 153° u. Z. und Braunfärbung. Ausbeute 84% d. Th. Durch nochmalige Kristallisation aus der etwa 100fachen Menge Methylalkohol konnte der Zersp. auf 165 bis 167° gesteigert werden. Warm bereitete Lösungen von etwa $^1/_2$% scheiden auch nach längerem Stehen bei Zimmertemp. keine Kristalle ab. pH der wäßr. Lösung 4,8 (Lyphanpapier).

$C_{11}H_{17}O_5NS_2$ (307,38). Ber. S 20,86. Gef. S 20,05.

Qualitative Reaktionen der Thioschwefelsäuren. Die wäßr. Lösungen der dargestellten Verbindungen geben nach dem Ansäuern mit schwacher HCl in der Kälte keine Fällung mit Bariumchlorid. Mit verd. HCl erwärmt oder mit kalter konz. HCl längere Zeit auf 20° belassen, ist in den erkalteten bzw. mit Wasser verdünnten Lösungen mit Bariumchlorid sofort Sulfat nachweisbar. Das zweite Spaltstück der Hydrolyse, das gebildete Thiol, kann durch Eintragen eines Probetropfens in überschüssige Sodalösung und Versetzen mit Natriumnitroprussidlösung an der entstehenden Violettfärbung erkannt werden.

Über Aminoalkyl- und Aminoaralkyldisulfide.

(Zugleich 11. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine[1].)

Von

H. Bretschneider.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck[2].

(Eingelangt am 21. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Während in der vorhergehenden Mitteilung[1] über die Darstellung und Eigenschaften einiger Vertreter der neuen Klasse der Aminoalkylthioschwefelsäuren bzw. Aminoaralkylthioschwefelsäuren [Formel (2)] berichtet wurde, handelt diese hauptsächlich von einer neuen und allgemein anwendbaren Darstellung des lange bekannten *Cystamins*[3] $(H_2N \cdot CH_2CH_2S)_2$ und seiner noch nicht bekannten arylierten bzw. oxy-arylierten Analogen [Formel (4)], ausgehend von den entsprechenden Aminothioschwefelsäuren. — Am Schlusse sei eine kurze Übersicht der pharmakologischen Ergebnisse der Untersuchung der in beiden Arbeiten dargestellten Vertreter gebracht.

Versuche zur Reindarstellung der dem Cysteamin ($H_2N—CH_2 \cdot CH_2SH$) entsprechenden *Aminoaralkylthiole* [Formel (3)] wurden zunächst aus experimentellen Gründen zurückgestellt und sollen Gegenstand einer folgenden Mitteilung sein.

---

[1] 10. Mitteilung, Mh. Chem. **81**, 372 (1950).

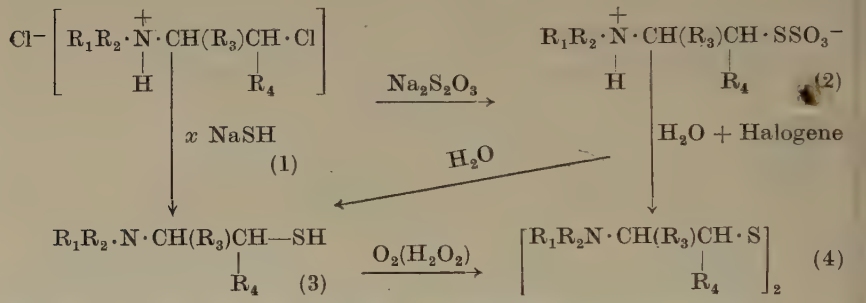
[2] Der Hauptteil des experimentellen Materials dieser Arbeit, über welche auszugsweise auf der Tagung des Vereines Österr. Chemiker am 28. Mai 1949 in Linz a. D. referiert werden sollte, war in einem Laboratorium der Firma *C. H. Boehringer* Sohn, Ingelheim a. Rhein, in den Jahren 1941 bis 1944 erarbeitet worden. Es sei der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt. — In einem sei auch an dieser Stelle Fräulein *Friedl Metzler*, Ingelheim, für die geschickte Mithilfe bei den Versuchen der Dank ausgesprochen.

[3] *Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1110 (1891); **31**, 2837 (1898); **45**, 1643 (1912). — *Bogert*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2361 (1941). — *Barnett*, J. chem. Soc. London **1944**, 6. — *Wada*, Biochem. Z. **260**, 47 (1933).

Möglichkeiten zur Synthese phenylierter Cystamine.

Von den für das Cystamin beschriebenen Synthesen[3] besitzt keine die für die Synthese der geplanten Verbindungen nötige breite Anwendbarkeit und ferner bewiesen auch Vorversuche bald, daß von den sehr zahlreichen Methoden, die zur Herstellung N-freier Disulfidsysteme angegeben sind, nur wenige sich eignen.

Formelschema.



Weg (2)—(4): Wasser-Jod 100° (A); Wasser-Eisessig-Brom 10° (A_1).
Weg (2—3—4): HCl konz. 20° (B); HCl verd. 100° (C).

Das rationellste Ausgangsmaterial für das Syntheseziel stellen β-Phenyl-β-halogenalkylaminsalze [Formel (1)] vor.

Die Frage, mit welcher zweiwertigen anorganischen Schwefelverbindung die Verbindungen des Typs (1) umgesetzt werden sollen, richtet sich nach den konstitutionellen Eigenheiten der einzelnen Vertreter, über deren Darstellung und Reaktionen in der 5. Mittlg.[4] dieser Arbeitsreihe berichtet wurde. Es ist hier einerseits die Reaktivität des Chloratoms gegen *Hydrolyse-* und *Alkoholyse*reaktionen in Betracht zu ziehen; diese ist allem Anschein nach bei 4- bzw. 3,4-hydroxyliertem bzw. acetoxyliertem Kern erhöht. Zweitens besteht bei Anwesenheit primärer und sekundärer Aminogruppen die Möglichkeit zu unter HCl-*Austritt* vor sich gehenden inter- und intramolekularen Reaktionen (Beispiele in 5. Mittlg. dieser Arbeitsreihe). Unerwünschte Nebenreaktionen dieser Art in dem zum Umsatz mit zweiwertigem anorganischen S-Verbindungen notwendigen Lösungsmittel *Wasser* sind bei gesteigerter *Temperatur* und Alkalität vorauszusehen, und dieselben Bedingungen sind auch der Stabilität der schwefelhältigen Reaktionsprodukte abträglich. Dies sind die Gründe, daß der kürzeste Syntheseweg, der Umsatz der Chlor-chloride (1) mit dem alkalischen Natriumhydrosulfid zum Thiol und dessen anschließende Oxydation nur bei relativ stabilen, *nicht im Kern* hydroxylierten Vertretern mit tertiärer Aminogruppe gut gelang, wogegen bei Einsatz eines Vertreters mit *sekundärer* Aminogruppe die Ausbeuten, wie nach Vorstehendem zu erwarten, absanken (Weg 1—3—4 des Formelschemas).

[4] Mh. Chem. 78, 82 (1947).

Aralkylaminodisulfide aus Chlorhydrochloriden vom Typ (1) durch NaSH-Umsatz und Oxydation der nicht isolierten Thiole (Weg 1—3—4 des Formelschemas).

Das *Bis-(dimethylaminomethyl-benzyl)-disulfid* (Formel III) wurde auf diesem Weg in 59%iger Ausbeute hergestellt. Dazu wurde die Lösung des Dimethylaminomethyl-phenylchlormethan-hydrochlorids in überschüssige Natriumhydrosulfidlösung eingetragen und die nicht rein dargestellte Merkaptobase in alkoholischer Lösung mit Sauerstoff zum Disulfid oxydiert.

Das isomere (+)-Methylamino-äthyl-phenyl-chlormethan-hydrochlorid mit *sekundärer* Aminogruppe, dessen Base von *Emde*[5] infolge ihrer Instabilität nicht analysiert werden konnte, läßt sich aber nur mit viel schlechterer Ausbeute unter den gleichen Bedingungen zur (+)-Disulfidbase (IV), welche Verbindung als (+)-Pseudoephedrindisulfid bezeichnet werden kann, umsetzen. Die schlechten Ausbeuten erklären sich durch Bildung eines wasserdampfflüchtigen Nebenproduktes von charakteristischem Geruch und abschwellender Wirkung auf Nasenschleimhäute, das wir auch bei einem anderen Versuch der Einwirkung von *Alkalien*, z. B. *Diäthylamin*, auf die Chlorbase erhielten[4]. Wir vermuten, daß in dem Nebenprodukt das nicht beschriebene opt.-akt. Phenyläthylen-

iminderivat $C_6H_5—\overset{|}{\underset{|}{CH}}—\overset{|}{\underset{|}{CH(CH_3)}}NCH_3$ vorliegt. Die Bildung dieser Verbindung kann bei der Darstellung der isomeren *Tertiär*base natürlich nicht eintreten. Das schön kristallisierte Hydrochlorid des Bis-(methylaminoäthylbenzyl)-disulfids schmilzt bei 215° u. Z. und ist stark rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +261°$ in Wasser. — Bezüglich der sterischen Einheitlichkeit dieser Verbindungen und ihrer charakteristischen Reaktionen siehe das unten Gesagte.

Umwandlung von Alkylamino- und Aralkylaminothioschwefelsäuren in die entsprechenden Disulfide.

Nachdem Vorversuche zur Umwandlung der in der 5. Mittlg.[4] beschriebenen β-Rhodan-β-phenyläthylaminhydrochloride in Thiole bzw. Disulfide nach den in der Literatur beschriebenen Methoden Schwierigkeiten aufgezeigt hatten, wurde die Umformung der auch aus sehr labilen Chlorhydrochloriden leicht zugänglichen Aminothioschwefelsäuren[1] bearbeitet. Als Modell zur Darstellung eines empfindlichen Vertreters wurde die Methylaminomethyl-4-acetoxybenzylthioschwefelsäure gewählt. Es wurden folgende Wege zur Überführung dieser Verbindungsklasse in Alkylamino- und Aralkylaminodisulfide als gangbar befunden:

[5] *Emde*, Helv. chim. Acta **12**, 384 (1929).

A. *Oxydative Hydrolyse* in wäßriger Lösung durch Jod bei 100° (A) bzw. Brom bei 10° (A_1) (Weg 1—2—4 des Formelschemas).

Dieses zur Umwandlung der N-freien alkyl- und aralkylthioschwefelsauren Natriumsalze (*Bunte*sche Salze) geeignete erstgenannte Verfahren[6] erwies sich trotz seiner wenig milden Bedingungen für die Modellsubstanz und zahlreiche andere Verbindungen gut anwendbar und weder die oxydierende Wirkung des Halogens, noch die am Ende beträchtlich saure Reaktion der beiden Lösungen vereitelten seine Durchführung. Aus dem Jodwasserstoff, Schwefelsäure und im Falle acetoxylierter Thioschwefelsäuren auch Essigsäure enthaltenden Reaktionsgemisch werden die Disulfidbasen durch Alkalien entsprechender Stärke abgeschieden und womöglich als solche durch Kristallisation aus organischen Lösungsmitteln gereinigt, weil ihre Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte charakteristischer sind als die ihrer Salze, an welchen vornehmlich die Hydrochloride und Sulfate hergestellt wurden. Jedoch sind die *oxyphenylierten* Vertreter als Basen recht empfindlich und trotz großer Vorsicht können Zersetzungserscheinungen beim Umkristallisieren (H_2S-Bildung) nicht ganz vermieden werden. Bei Basen, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten (Beispiel VIII) erfolgte die Reinigung über die stabilen Salze bis zu deren einheitlichem Aussehen und konstantem Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt. Zur Frage der sterischen Einheitlichkeit der arylierten Disulfidbasen siehe unten.

A_1. Eine *Variante der Methode* der oxydativen Hydrolyse mit Halogen, die aber noch nicht allgemein ausgearbeitet wurde, fanden wir in der bei Zimmertemperatur schon einsetzenden Einwirkung von in Eisessig gelöstem Brom auf die in wäßriger Lösung befindliche Methylaminomethyl-4-acetoxy-benzyl-thioschwefelsäure. Nach Entfernung der in theoretischer Menge gebildeten Schwefelsäure mit Ba-Acetat konnte aus dem Trockenrückstand des Filtrats das schon fast reine Hydrobromid der Disulfidbase (VII) kristallin gewonnen werden.

Insgesamt wurden nach dem Verfahren der oxydativen Hydrolyse die am Schluß der Arbeit tabellarisch zusammengefaßten Verbindungen Nr. I bis V und VII hergestellt.

B. *Hydrolyse der Aminoalkyl- bzw. Aminoaralkylthioschwefelsäuren durch kalte konz. Salzsäure und anschließende Oxydation der nicht isolierten Thiole* (Weg 1—2—3—4 des Formelschemas).

So allgemeiner Anwendung auch das eben beschriebene Verfahren sich fähig erwies, versagte es doch leider bei Versuchen, auf diese Weise das dem wichtigsten Phenylalkanolamin, dem *Adrenalin*, entsprechende Disulfid herzustellen (Formel VIII). Die Empfindlichkeit der ange-

[6] *Bunte*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 646 (1874). — *T. S. Price*, J. chem. Soc. London **95**, 1489, 1725 (1909). — *Westlake*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 658 (1941); **64**, 149 (1942).

strebten Verbindung verlangte eine Methode, welche die Anwendung von *Halogen* und höheren Temperaturen vermeidet. Die Beobachtung, daß Aralkylamino-thioschwefelsäuren in *kalter konz.* Salzsäure allmählich unter quantitativer Bildung von Schwefelsäure in Lösung gehen, zeigte, daß die Hydrolyse der Thioschwefelsäuren zu den Thiolen schon bei Zimmertemperatur erzielbar ist (Weg 2—3 des Formelschemas).

Von einer Isolierung und Reindarstellung des zweiten Spaltstückes der Hydrolyse, der *Thiolverbindung*, nahmen wir nach einigen Versuchen Abstand, weil besonders die oxy-substituierten Aralkylamino-thiole eine ziemliche Labilität, sowohl was die Oxydierbarkeit zu den Disulfiden als auch was unerwünschte, unter Abspaltung von H_2S und SO_2 verlaufende Zersetzungen anlangt, zeigten. Beide Reaktionen, besonders die Oxydation, werden durch steigendes pH beschleunigt. Deshalb wurde nach Entfernung der überschüssigen Hydrolysensäure (und der im Falle acetylierter Ausgangsmateriale gebildeten Essigsäure) durch Tieftemperaturverdampfung die Menge der gebildeten Thiolverbindung durch jodometrische Titration in saurer Lösung nach *Lucas* und *King*[7] bestimmt und die Thiole mit der darnach berechneten Menge Oxydationsmittel oxydiert. Die schwefelfreien phenolischen Stammsubstanzen (Sympatol, Adrenalin) zeigten unter gleichen Bedingungen keinen Jodverbrauch. Die Titrationswerte einzelner Versuche zeigten je nach der Verbindung und Aufarbeitung des Hydrolysengemisches das Vorliegen von 60 bis 90% an Thiolverbindung an.

Die Oxydation der Thiolverbindungen zu den Disulfiden kann nun entweder in Gegenwart des hydrolytisch entstandenen SO_4-Ions oder nach Entfernung desselben durch Erdalkalichlorid vorgenommen werden, wobei als geeignete milde Oxydationsmittel Sauerstoff oder verdünntes Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden. Wird das SO_4-Ion entfernt, so können aus dem Eindampfrest der Oxydation direkt die Hydrochloride der Aralkylamino-disulfidbasen *ohne Isolierung* der letzteren abgeschieden werden. Die Oxydation wird am besten bei einem pH von 1,5 bis 5 vorgenommen und durch Spuren von Kupfersalzen beschleunigt. Im stärker sauren Gebiet verläuft sie zu langsam, im stärker alkalischen Gebiet scheinen Nebenreaktionen, besonders bei den kernhydroxylierten Vertretern, einzutreten. Wird die hydrolytisch entstandene Schwefelsäure nicht entfernt, muß nach der Oxydation über die *Base* aufgearbeitet werden.

Die Ausarbeitung der Methode erfolgte an den Beispielen zweier bereits durch oxydative Hydrolyse (A) in die entsprechenden Aminodisulfide umgewandelten Amino-thioschwefelsäuren, und zwar der (—)-Methylamino-äthyl-benzyl-thioschwefelsäure und der Methylamino-methyl-

[7] *Lucas* und *King*, Biochemic. J. **26**, 2076 (1932); Chem. Zbl. **1933 II**, 2862.

4-acetoxybenzyl-thioschwefelsäure. Die so erhaltenen Verbindungen (—)-Bis-(methylamino-äthyl-benzyl)-disulfid-bis-hydrochlorid (Formel V) und Bis-(methylamino-methyl-4-oxybenzyl)-disulfid-bis-hydrochlorid (Formel VII) erwiesen sich nach ihren Eigenschaften (Löslichkeit, Reaktionen, Drehung) und der Mischprobe als völlig ident mit den nach dem Verfahren der oxydativen Hydrolyse mit Jod erhaltenen. Neu dargestellt wurde auf diese Weise das Bis-(methylamino-methyl-3-oxybenzyl)-disulfidsulfat (Formel VI, „Adrianoldisulfid").

Nach Ausarbeitung dieses Verfahrens an den genannten, weniger empfindlichen Vertretern gelang es endlich, ausgehend von der Methylamino-methyl-3,4-diacetoxy-benzyl-thioschwefelsäure, eine Verbindung in allerdings nicht sicher kristalliner Beschaffenheit als Base zu erhalten, welche nach sorgfältiger Reinigung in ein umkristallisierbares Sulfat übergeführt werden konnte, dessen Analyse die Werte des gesuchten *Adrenalindisulfids* (Formel VIII) gab. Die besondere Empfindlichkeit der freien Base erklärt die erfolglosen Versuche, sie nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen heißen, oxydativen Hydrolyse zu erhalten; anderseits zwang ihre Zersetzlichkeit, die von der Thiolform noch übertroffen wird, zu besonderen Reinigungsmaßnahmen, durch welche die Anwesenheit von denkbaren, durch Hydrolyse entstandenen Umwandlungsprodukten, wie Adrenalin bzw. Adrenalon, ausgeschlossen werden sollte. Das aus der gereinigten und schonend getrockneten Base hergestellte kristalline Sulfat hingegen ist relativ stabil und kann aus Wasser umgelöst werden. Die Base ist in Ammoniak und Soda löslich im Gegensatz zum Adrenalin.

C. *Hydrolyse der Aminoalkyl- bzw. Aminoaralkylthioschwefelsäuren durch heiße verd. Salzsäure und anschließende Oxydation der nicht isolierten Thiole.*

Eine andere Ausführung der Hydrolyse mit Salzsäure wurde für *nicht* im Kern hydroxylierte Aminoaralkyl-thioschwefelsäuren als bequemer gefunden und besteht im kurzen Rückflußkochen derselben mit etwa 10 vol.-%iger Salzsäure und anschließende Oxydation der gebildeten Thiole. Es konnte auf diese Weise das schon oben erwähnte (—)-Bis-(methylamino-äthyl-benzyl)-disulfid-bis-hydrochlorid (Formel V) in guter Ausbeute erhalten werden. — Das Bis-(methylamino-methyl-*4-oxy*-benzyl)-disulfid (Formel VII) konnte zwar auch nach der Aufarbeitung eines solchen Versuches isoliert werden, doch waren die Ausbeuten um die Hälfte schlechter, als nach der vorher beschriebenen Ausführung (B) der Hydrolyse. Es wurden infolge anderweitiger Zersetzungserscheinungen auch nur 70% an hydrolytisch entstandener Schwefelsäure gefunden.

Zur Frage der sterischen Einheitlichkeit der dargestellten Disulfidbasen.

Bei allen Disulfidbasen der Formel (4) mit $R_3 = H$, $R_4 = Aryl$ ist theoretisch die Bildung von zwei Formen vorauszusehen, einer Meso- und einer Racemform. Da uns der große Unterschied (1 : 100) in der physiologischen Wirksamkeit von Meso- und Racemformen durch Arbeiten über synthetische Östrogene der Diphenyläthanreihe[8] bekannt war, verwendeten wir einiges Augenmerk auf das Auftreten zweier Formen, konnten aber aus den Mutterlaugen, die beträchtliche Mengen Substanz enthalten mußten, bislang noch keine zweite rein herausarbeiten. Es kann angenommen werden, daß die dargestellten Disulfidbasen sterisch einheitlich sind, nicht aber kann gesagt werden, ob sie die Meso- oder Racemform vorstellen. In den Vertretern der Disulfidbasen, die ausgehend von 2 opt.-akt. Methylamino-äthyl-benzyl-thioschwefelsäuren mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen hergestellt wurden, liegen 4 asymmetrische Kohlenstoffatome vor, von welchen je ein Paar einander gleichwertig sind (Formel 4 $R_3 = CH_3$, $R_4 = C_6H_5$). In dieser Arbeit wurden, ausgehend von der dem (+)-Pseudoephedrin entsprechenden Thioschwefelsäure vom $[\alpha]_D = +218°$ und der dem l-Ephedrin entsprechenden Thioschwefelsäure $[\alpha]_D = -201°$, zwei Disulfidbasen (IV und V) als Hydrochloride mit den Drehungen $[\alpha]_D = +216°$ bzw. $[\alpha]_D = -168°$ erhalten. — Eine gewisse Stütze für die Annahme, daß es sich zumindest im Falle des dem (+)-Pseudoephedrin entsprechenden Disulfids (IV) um eine sterisch einheitliche Verbindung handelt, kann darin erblickt werden, daß sowohl der direkte Umsatz des Chlorpseudoephedrin-hydrochlorids mit NaSH und anschließende Oxydation, wie die oxydative Hydrolyse der entsprechenden Thioschwefelsäure zu Disulfidhydrochloriden mit ganz identen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Drehung) führten. Bezüglich der nicht sehr ausführlich bearbeiteten Stereochemie der Disulfidsysteme sei auf Arbeiten von *Schöberl*[9a], *Ahlberg*[9b] und *Toennies*[9c] hingewiesen.

Reaktionen der Aminodisulfidbasen.

In Übereinstimmung mit seinerzeit gemachten Beobachtungen über die Erhöhung der Reaktivität des Seitenkettenhydroxyls in Phenylalkanolaminen durch 4- oder 3,4-ständige Oxy- bzw. Methoxygruppen (Sympatol und Adrenalin[10]) zeigen auch die von diesen Verbindungen

[8] *Bretschneider, de Jonge-Bretschneider, Ajtai*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 571 (1941).

[9] a) *Schöberl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1548 (1934). — b) *Ahlberg*, J. prakt. Chem. **138**, 128 (1933). — c) *Toennies*, J. biol. Chemistry **111**, 61 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 4149.

[10] Vgl. 5. und 9. Mittlg. dieser Untersuchungsreihe.

sich ableitenden *Disulfide* eine von allen anderen dargestellten Verbindungen sich deutlich abhebende Labilität (vgl. Unbeständigkeit der Basen) bzw. Reaktionsfreudigkeit. Zum qualitativen Vergleich der Reaktivität, die auf der mehr oder weniger leicht erfolgenden Aufspaltung der —C—S—S—C-Kette beruht, wurden 2 Reaktionen herangezogen:

1. Die Natriumnitroprussid-Reaktion in *alkalischer Lösung*;
2. die Silbersalz-Reaktion in neutraler bis saurer Lösung.

Die *rein aliphatischen* Aminodisulfide (I und II) sowie die *nicht kernhydroxylierten* Aralkyl-amino-disulfide (III, IV und V) geben erst nach dem *Kochen* mit *5%iger Kalilauge*, Abkühlen und Zugabe des Reagenses eine Farbreaktion; Soda erwies sich als zu schwaches Alkali. (Bei den Verbindungen III bis V mußte Methylalkohol als Lösungsvermittler zugegeben werden.) In der Reihe der oxy-phenylierten Aralkylamino-disulfide hingegen geben VII und VIII schon nach dem gelinden Erwärmen mit *verd. Sodalösung* und Abkühlen auf Natriumnitroprussid-Zugabe eine intensive Farbreaktion, VIII sogar nach Lösen in 10% NaOH in der Kälte. VI reagiert nach dem Erwärmen mit Soda kaum, nach kurzem Erwärmen mit NaOH aber deutlich. — Zum Vergleich der Amino-disulfide nach der *Silbersalzreaktion* wurden gleichmolare wäßrige Lösungen der Chloride oder Sulfate derselben (letztere unter Zugabe der äquivalenten Menge NaCl) mit der zum Umsatz des Halogens und des Schwefels nötigen Menge Silbersulfat versetzt. Der erhaltene Silbersalzniederschlag war bei den Verbindungen I bis V rein weiß und verfärbte sich erst bei längerem Kochen. VII und VIII hingegen reagierten kalt unter Bildung eines braunen, rasch schwarz werdenden Niederschlages. Bei VII wurde eine annähernd quantitative Abspaltung des Sulfidschwefels durch Erwärmen der Base in essigsaurer Lösung mit Silberazetat festgestellt. VI gibt kalt eine weiße, nach gelindem Erwärmen braune Silbersalzfällung.

Auf Grund der eben beschriebenen Reaktionen kann man annehmen, daß die Stabilität der C—S—S—C-Kette bei den Aminodisulfiden der Reihe (I) bis (V) recht beträchtlich im Vergleich zu der von (VII) und (VIII) ist. Verbindung VI nimmt eine Mittelstellung ein.

Zum Vergleich untersuchten wir das Verhalten von *Cystin* und *Insulin*, von welchen uns aber nur eine kleine Menge zur Verfügung stand. Beide gaben keine Silbersalzreaktion. Vom isomeren *Isocystin* wird hingegen berichtet, daß es in ähnlicher Weise mit $CuSO_4$ in saurer Lösung behandelt, sofort unter Sulfidbildung reagiere[11].

Es interessierte ferner das Verhalten einer bei der Silbersalzreaktion reaktiven Verbindung wie (VII) gegenüber H_2S in saurer Lösung, wodurch die S—S-Brücke im 2,2′-Diaminodiphenyldisulfid[12] unter Schwefelabscheidung gesprengt wird. Wahrscheinlich beruht auch die Inaktivierung des Insulins durch H_2S[13] auf einer ähnlichen Reaktion, obwohl Cystin selbst

[11] *Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 637 (1905).

[12] *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2364 (1879).

[13] *Freudenberg*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **233**, 159 (1935). — *Vigneaud*, J. biol. Chemistry **94**, 233 (1933). — *Wintersteiner*, dortselbst **102**, 473 (1933).

nicht angegriffen wird. Die hier dargestellte Verbindung wird aber durch H_2S nicht verändert.

Nachfolgende Tabelle (S. 394) der dargestellten Aminodisulfide enthält in Spalte 1: Formelbilder der nachstehend verzeichneten Aminodisulfide, unter deren Namen die Namen der *Carbinol-Stammsubstanzen* gesetzt sind:

(I) Bis-(β-aminoäthyl)-disulfid, Cystamin (Stammsubstanz Colamin);

(II) Bis-(β-diäthylamino-äthyl)-disulfid (Stammsubstanz Diäthylamino-äthanol);

(III) Bis-(β-dimethylamino-methyl-benzyl)-disulfid (Stammsubstanz Dimethylamino-methyl-phenyl-carbinol);

(IV) (+)-Bis-(methylamino-äthyl-benzyl)-disulfid (Stammsubstanz (+)-Pseudoephedrin);

(V) (—)-Bis-(methylamino-äthyl-benzyl)-disulfid (Stammsubstanz (—)-Ephedrin);

(VI) Bis-(methylamino-methyl-3-oxy-benzyl)-disulfid (Stammsubstanz Adrianol-Synephrin);

(VII) Bis-(methylamino-methyl-4-oxy-benzyl)-disulfid (Stammsubstanz Sympatol);

(VIII) Bis-(methylamino-methyl-3,4-dioxy-benzyl)-disulfid (Stammsubstanz Adrenalin);

Spalte 2: Konstanten der Disulfidbasen bzw. ihrer Salze;

Spalte 3: das Ausgangsmaterial: Chlorhydrochlorid des Formeltyps (1), das mit Natriumhydrosulfid umgesetzt wurde, oder Aminothioschwefelsäure des Formeltyps (2);

Spalte 4: das Verfahren der Umwandlung der Aminothioschwefelsäure (2), und zwar A oxydative Hydrolyse mit Jod, A_1 dieselbe mit Brom, B Hydrolyse mit konz. HCl bei 20°, C Hydrolyse mit verd. HCl bei 100°; H_2O_2-Oxydation der Thiole mit diesem, O_2-Oxydation der Thiole mit reinem Sauerstoff;

Spalte 5: Ausbeute, bezogen auf eingesetztes (1) bzw. (2) an *analysenreinem Produkt*, dessen sterische Einheitlichkeit aber nicht völlig sichergestellt ist.

Zur Pharmakologie der Alkylamino- bzw. Aralkylaminodisulfide bzw. der entsprechenden Thioschwefelsäuren[1].

Wir verdanken den Untersuchern weiland Prof. *Rößler*, Dr. v. *Warsberg* und Doz. *Konzett* (Wien), Prof. *Schäfer* (Nauheim) und Doz. Dr. *Sarre* (Frankfurt) folgende Mitteilungen:

Alkylamino- und nicht kernhydroxylierte Aralkylaminodisulfide sind ähnlich wie der Stammkörper Cystamin[14] hinsichtlich der Blutdruckwirkung (Kaninchen, Katze) *depressorisch* wirkend; eine Wirkungssteigerung durch

[14] a) *Ackermann* und *Heinsen*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **235**, 115 (1935). — b) *Robbers*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Phar-

Tabelle 1.

I.	$(H_2N \cdot CH_2CH_2 \cdot S)_2$	Bishydrochlorid, Schmp. 210°	(1)	A	60%
II.	$[(C_2H_5)_2N \cdot CH_2CH_2 \cdot S]_2$	Bishydrochlorid, Schmp. 219°	(2)	A	60%
III.	$[(CH_3)_2N \cdot CH_2CH(C_6H_5) \cdot S]_2$	Base, Schmp. 85°	(1)	A	60%
		Sulfat, Schmp. 146°	(2)		40%
IV.	$(CH_3NH \cdot CH(CH_3C_6H_5) \cdot S)_2$	Bishydrochlorid, Schmp. 215°	(1)	A	[illegible]%
		$[\alpha]_D = +258°$	(2)		42%
V.	wie oben	Bishydrochlorid, Schmp. 232°	(2)	A	46%
		$[\alpha]_D = -168°$		C	57%
VI.	$(CH_3NH \cdot CH_2CH(C_6H_4 \cdot OH\ (m)) \cdot S)_2$	Base, Schmp. 167°	(2)	B/H_2O_2	36%
		Sulfat, Schmp. 185°			
VII.	$(CH_3NH \cdot CH_2CH(C_6H_4 \cdot OH\ (p)) \cdot S)_2$	Base, Schmp. 156°	(2)	A	44% Base
				A_1	41% Hydr bromid
		Bishydrochlorid, Schmp. 219°		B/H_2O_2	40% Hydr chlorid
		Bishydrobromid. Schmp. 186°		B/O_2	45% Hydr chlorid
				C/O_2	25% Hydr chlorid
VIII.	$(CH_3NH \cdot CH_2CH(C_6H_3 \cdot (OH)_2\ (m \cdot p)) \cdot S)_2$	Base, Schmp. zirka 138°	(2)	B/H_2O_2	23% Sulfa
		Sulfat, Schmp. 182 bis 190°			

die Phenylierung ist ausgeprägt. Kernhydroxylierte Aralkylaminodisulfide sind jedoch viel weniger depressorisch wirksam. An gesunden Hunden zeigten Oxyaralkylaminodisulfide unmittelbar nach der Injektion rasch vorübergehende allergische Erscheinungen. Auf den *Blutzucker* wirkt das Dimethylaminomethylbenzyldisulfid III im Sinne einer mehrere Stunden anhaltenden *Steigerung*, ganz im Gegensatz zum Cystamin.

---

makol. **185**, 461 (1937); Klin. Wschr. **1937**, 917. — c) *Broglie* und *Heinsen*, daselbst **188**, 279 (1938).

Alkyl- und Aralkylaminothioschwefelsäuren[1].

Die *Alkylamino- und nicht acetoxylierten* Aralkylaminothioschwefelsäuren erwiesen sich in Dosen bis 10 mg als völlig wirkungslos im Blutdruckversuch, während die mono-acetoxylierten Vertreter in 10 bis 50 mg Dosen schwach *depressorisch* wirksam waren.

Die Isopropylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzylthioschwefelsäure (XII) fiel durch ihre starke *depressorische* Wirksamkeit auf, während die broncholytische Wirksamkeit ihres Verseifungsproduktes (XIIa) am *Konzett-Rößler*schen Präparat nur $^1/_{10}$ der Adrenalinwirkung betrug. Hinsichtlich des *Blutzuckereffektes* zeigten die 3,4-Dioxyaralkylaminothioschwefelsäuren adrenalinähnliche, $1^1/_2$ Stdn. anhaltende Blutzuckeranstiege.

Die Methylaminomethyl-3,4-dioxybenzylthioschwefelsäure (Xa) zeigte in Dosen von 4 mg/kg eine deutliche Blutdrucksteigerung, die aber lange nicht so ausgeprägt war, als die zunächst großes Interesse erregende Wirkung ihres Diacetylderivates (X).

Diese Verbindung (X) (N_{14}) zeigte an Kaninchen, Katzen und Hunden in Dosierungen von 3 bis 4 mg/kg enorme und langanhaltende *Blutdrucksteigerung*, die auf eine Kontraktion der peripheren Gefäße zurückgeht, vielleicht aber auch durch eine pervitinähnliche Herzwirkung mitbedingt ist. Besonders auffallend war die Tatsache, daß im akuten Versuch stehende Tiere die Operation bis zu 20 Stdn. überstanden, so daß von einer markanten Herabsetzung der postoperativen Kollapsbereitschaft gesprochen werden kann. Gleichsinnig ist auch die Wirkung letaler Dosen eine ganz andere, was deren *Größe* (100 bis 200 mg/kg) im Vergleich zu Adrenalin (4 bis 8 mg/kg), aber auch *Wirkungsart* anlangt. Die Tiere gehen nicht rasch an Herzkrämpfen, sondern langsam im Verlaufe eines Tages an einer Herzschädigung zugrunde. Am Menschen in etwa $^1/_{10}$ der Hunden gegebenen Dosierung intravenös verabfolgt (10 bis 25 mg), zeigt das Präparat jedoch nur kurzdauernde Blutdruckwirkung, während eine dem Tierversuch entsprechende höhere Dosierung (rund 200 mg) infolge übler Nebenerscheinungen, wie Blässe, Übelkeit und Herzklopfen, nicht gewählt werden konnte. Man kann aus den klinischen Versuchen nur den Schluß ziehen, daß einzelne Gefäßprovinzen bei Menschen viel stärker selektiv als beim Tier ansprechen.

Experimenteller Teil.

Bis-(β-aminoäthyl)-disulfid-hydrochlorid (I), Cystamin.

Die nach vorherg. Mittlg.[1] durch 2stünd. Erhitzen (100°) von 11,05 g Bromäthylamin-HBr und 13,35 g Natriumthiosulfat in 15 ccm W. gebildete, nicht isolierte Thioschwefelsäure wurde durch Zugabe von 6,85 g Jod in 100 ccm Alkohol (in Anteilen von 5 bis 10 ccm) unter weiterem Erhitzen und Verdampfen des Alkohols oxydiert (nach 50 Min. Verbrauch von 90% der ber. Jodmenge). Nach Wegnahme eines kleinen, nicht mehr reagierenden Jodüberschusses durch wenige Tropfen schwefliger Säure und Herstellung des Vakuumeindampfrestes wurde aus diesem die Base durch Übergießen mit 30%iger KOH und Ausäthern isoliert. 3,63 g. Das in wenig Alkohol und durch Zusatz von ätherischer HCl hergestellte und durch öfteres Umlösen aus 95% Alkohol gereinigte Chlorhydrat schmolz bei 208 bis 210° u. Z. (Literaturangaben für Schmp. schwanken von 200 bis 217°[15].) Das Hydro-

[15] Vgl. Chem. Zbl. **1942 I**, 3207.

chlorid erwies sich nach der Mischprobe ident mit einem gleichhoch schmelzenden Präparat, gewonnen durch O_2- oder H_2O_2-Oxydation von β-Mercaptoäthylaminbase.

Bis-(β-diäthylaminoäthyl)-disulfid-bishydrochlorid (II).

8,52 g Diäthylaminoäthyl-thioschwefelsäure[1], gelöst in 12 ccm W., wurden bei Wasserbadtemp. mit der Auflösung von 5,08 g Jod in 90 ccm Alkohol in Anteilen von je 5 ccm im Laufe 1 Std. versetzt (etwa 90%iger Verbrauch des Oxydationsmittels). Die pottaschegesättigte Lösung gab an Äther 4,16 g ölige Base ab, welche bei 5 mm Hg und 125 bis 135° Luftbadtemp. als helles Öl destillierte. Das mit alkohol. HCl unter Zugabe von reichlich Äther erhaltene Hydrochlorid (5,13 g) wurde zur Analyse aus 10 ccm Alkohol unter Zugabe von Äther umgelöst. Schmp. 219° u. Z. Der Analyse nach liegt das Dihydrat vor.

$C_{12}H_{30}N_2S_2Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ (373,44). Ber. N 7,50, S 17,17, Cl 18,99.
Gef. N 7,24, S 16,9, Cl 19,25.

Bis-(dimethylaminomethyl-benzyl)-disulfid-sulfat (III).

a) Aus dem entsprechenden Chlorhydrochlorid: 14,7 g Dimethylaminomethyl-phenylchlormethan-HCl[4] vom Schmp. 203°, gelöst in 80 ccm warmem Methanol, wurde in Anteilen zu der heißen Lösung von 37,3 g Natriumhydrosulfid (zirka 10 Mole) in 40 ccm W. gefügt und das Gemisch 30 Min. erhitzt. Aus der erkalteten, mit fester Pottasche alkalis. Lösung wurde mit Äther 11,1 g öliger Base gewonnen, welche in 20 ccm Alkohol gelöst, bei Wasserbadtemp. (Ersatz des verdampften Alkohols) durch Einleiten von Sauerstoff (Fritte) oxydiert wurde. Nach 5 Stdn. wurde der in 30 ccm Methanol aufgenommene Trockenrest mit 61,1 ccm 1 n Schwefelsäure versetzt (schwach lackmussaure Reaktion). Nach dem Vertreiben des Methanols wurde mit Kohle geklärt und wiederum verdampft. Umkristallisation aus der etwa 3fachen Menge heißen abs. Alkohol, Konzentration des Kohlefiltrats und Zusatz von etwa der 3fachen Menge heißen Essigesters, Waschen mit Aceton, dann Äther, ergab 9,74 g Sulfat, das, zur Analyse noch einmal aus Alkohol-Äther umkristallisiert, bei 146° u. Z. schmolz. Nach Analyse liegt trotz längerem Trocknen (80°, 1 mm) ein Dihydrat vor. Trocknen bei höherer Temp. führt wohl zu weiterem Gewichtsverlust, aber auch zu deutlichen Zersetzungserscheinungen[16]:

$C_{20}H_{30}O_4N_2S_3 \cdot 2\,H_2O$ (494,7). Ber. N 5,66, S 19,44. Gef. N 5,72, S 19,55.

b) Aus der entsprechenden Thioschwefelsäure durch oxydative Hydrolyse mit Jod: Zur erhitzten Lösung von 0,90 g Dimethylaminomethylbenzylthioschwefelsäure[1] in 25 ccm W. wurde während $^3/_4$ Stdn. die Auflösung von 0,48 g Jod in 10 ccm Alkohol allmählich gefügt. Die farblose Lösung gab mit Pottasche alkalisiert 0,4 g Rohbase an Äther, welche wie in a) in das neutrale Sulfat übergeführt wurde. 0,34 g Kristalle des Disulfid-sulfats vom Schmp. 143° u. Z. Nach der Mischprobe ident mit vorstehender Verbindung.

[16] Später (vgl. eine folgende Mittlg. über Aralkylaminothiole) gelang es, die dem Sulfat, Schmp. 146°, entsprechende Base zu kristallisieren (Kristalle vom konst. Schmp. 85°) und wieder in das Sulfat gleichen Schmp. zurückzuverwandeln. Dadurch ist die sterische Einheitlichkeit des oben erwähnten Sulfats sehr wahrscheinlich gemacht.

(+)-Bis-(methylaminoäthyl-benzyl)-disulfid-bishydrochlorid (IV).

a) Darstellung aus dem Chlorhydrochlorid: Die Lösung von 8,8 g (+)-Chlorpseudo-ephedrin-chlorhydrat (dargestellt nach *Emde*[6]), in 40 ccm W., wurde in Anteilen zu der auf dem Wasserbad erhitzten Lösung von 22,4 g Natriumhydrosulfid in 20 ccm W. gegeben und die Mischung offen noch 30 Min. erwärmt. Zur Abtrennung eines wasserdampfflüchtigen Nebenproduktes wird bei 15 Torr. stark eingeengt und dies nach Wasserzugabe wiederholt. Die mit Pottasche und Äther isolierte ölige Rohbase (2 g) wurde in abs. Alkohol bei 20° mit fein verteiltem Sauerstoff behandelt, das Oxydat wiederum in Äther gebracht und mit äther. HCl in das Bishydrochlorid verwandelt (2,28 g). Durch Umfällen (8 ccm heiß. abs. Alkohol und 60 ccm Essigester) resultierten 1,07 g Hydrochlorid. Nochmals umgelöst, Schmp. 215° u. Z. $[\alpha]_D^{20} = +261°$ (0,1002 g Sbst. ad 10 ccm W., 1-dm-Rohr, $\alpha_{\text{Hg}} = +2{,}61°$).

$C_{20}H_{30}N_2S_2Cl_2$ (443,49). Ber. N 6,46, S 14,8, Cl 16,36.
Gef. N 6,36, S 14,45, Cl 16,4.

b) Darstellung aus der entsprechenden Thioschwefelsäure durch oxydative Hydrolyse mit Jod: 15,4 g (+)-Methylaminoäthyl-benzylthioschwefelsäure[1] (Schmp. 176°, $[\alpha]_D = +219°$), gelöst in 250 ccm heißem W., wurden auf dem Wasserbad mit der Auflösung von 7,5 g Jod in 150 ccm Alkohol während 3 Stdn. tropfenweise versetzt (Eintragen unter Flüssigkeitsspiegel). Die mit Pottasche alkalis. Lösung gab an Äther 6,06 g einer öligen Disulfidbase, welche in äther. Lösung in das Chlorhydrat übergeführt wurde. Dieses wurde wie oben gereinigt und so 5,37 g vom Schmp. 214° u. Z. und einem $[\alpha]_D^{20} = +257°$ (0,1545 g ad 10 ccm W., 1-dm-Rohr, $\alpha = +3{,}97°$) erhalten. Auch nach Mischprobe ident mit der nach a) erhaltenen, gleichstark drehenden Verbindung.

(—)-Bis-(methylaminoäthylbenzyl)-disulfid-bishydrochlorid (V).

a) Darstellung aus der entsprechenden Thioschwefelsäure durch oxydative Hydrolyse mit Jod: Zu der wasserbaderhitzten und turbinierten Lösung von 6,38 g (—)-Methylaminoäthyl-benzyl-thioschwefelsäure[1] in 500 ccm heißem W. wurde die Auflösung von 3,16 g Jod in 100 ccm abs. Alkohol während 3 Stdn. tropfenweise unter die Flüssigkeitsoberfläche eingetragen. Infolge noch starker Abscheidung des Ausgangsmaterials nach Erkalten wurde nach Zugabe von 200 ccm heißem W. weiter mit 1,58 g Jod in 50 ccm Alkohol während 4 Stdn. oxydiert. Nach Abtrennung von 2,2 g kristall. Ausgangsmaterial durch Filtration gab die pottaschealkalis. Mutterlauge an Äther 1,94 g öliger Base ab, welche mit äther. HCl in das Hydrochlorid verwandelt wurde. Umkristallisation aus Methanol-Äther lieferte 1,60 g des analysenreinen Chlorhydrats vom Schmp. 232° u. Z. und einem $[\alpha]_D^{20} = -163°$ (0,1786 mg ad 10 ccm W., 1-dm-Rohr, $\alpha = -2{,}92°$). Die Analyse lieferte Zahlen, die für ein Monohydrat passen.

$C_{20}H_{30}N_2S_2Cl_2 \cdot H_2O$ (451,5). Ber. N 6,21, S 14,20, Cl 15,71.
Gef. N 6,31, S 13,95, Cl 15,85.

b) Darstellung durch Hydrolyse der Thioschwefelsäure mit heißer verd. HCl und Oxydation des Thiols mit Sauerstoff: 5,22 g der Thioschwefelsäure wurden mit 12 ccm 10 vol.-%iger HCl $1^3/_4$ Stdn. rückflußerhitzt (nach

1 Std. Lösung und etwas SO_2, später H_2S im Gasraum bemerkbar). Laut einer jodometr. Probetitration des auf 50 ccm mit Wasser justierten Ansatzes lagen zirka 80% d. Th. Thiolhydrochlorid vor. Die auf Grund einer azidimetr. Titration ermittelte Menge 1 n NaOH zur Erreichung eines pH von 4,8 bis 5 wurde bei 0° zugesetzt, die Lösung auf 100 ccm justiert, mit 1 ccm 4%iger Kupferacetatlösung versetzt und mit Sauerstoff durchströmt, wobei durch Zugabe von Natriumbikarbonat die allmählich gestiegene Acidität der Lösung (pH 3,9) wieder rückgängig gemacht wurde, bis zum beginnenden Ausfall des basischen Reaktionsproduktes. Mehrmalige Probenahme und Thioltitration nach Kohleklärung zeigten nach 7stünd. Durchleiten völlige Oxydation an. Die nach Pottaschezugabe mit Äther isolierte Base (2,67 g viskoses Öl) wurde sofort in äther. Lösung in das Hydrochlorid überführt (3,29 g). Aus Methanol-Äther umgelöst, Schmp. 230° u. Z. und $[\alpha]_D^{20} = -168°$ (0,1486 g Sbst. ad 10 ccm W., 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -2{,}5°$). Auch nach Mischprobe ident mit dem nach a) erhaltenen Hydrochlorid (Ausbeute an analysenreinem Produkt zirka 57% d. Th.).

Bis-(methylaminomethyl-3-oxybenzyl)-disulfid-sulfat (VI).

10,0 g Methylaminomethyl-3-acetoxybenzyl-thioschwefelsäure[1] blieben mit 12 ccm konz. HCl 16 Stdn. bei 20° stehen. Man engt im Vak. von 12 und schließlich 5 Torr und 30 bis 40° Badtemp. zum Sirup ein und justiert auf 40 ccm mit Eiswasser. Laut jodometr. Titration einer Probe waren im ganzen Ansatz 6,37 g Thiolhydrochlorid vorhanden. 38 ccm der Lösung wurden mit 10% mehr als für gefundenes Thiolhydrochlorid berechnet, an 3%igem H_2O_2, sowie 0,2 ccm einer 4%igen Kupferacetatlösung versetzt und nach dem Abstumpfen der freien Säure mit 3,8 g Natriumbicarbonat auf ein pH 3,9 $1^1/_2$ Stdn. im Eiswasser stehen gelassen. Nach Zugabe von festem $NaHCO_3$ bis zur Neutralität fällte man durch $NaHCO_3$-Lösung die Base aus. Zur völligen Ausfällung wird mit Stickstoff durchströmt, die abgesogene Rohbase mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 und KOH getrocknet (5,6 g). Aus der etwa 10fachen Menge heißen Alkohols umgelöst, wurden nach starkem Konzentrieren im Vak. 2,2 g an mit Aceton und Äther gewaschener Reinbase erhalten. Schmp. 165 bis 167°.

$C_{18}H_{24}O_2N_2S_2$ (364,51). Ber. N 7,69, S 17,59. Gef. N 7,80, S. 17,6.

Sulfat der Base: 2,26 g bei 50° und 0,1 mm Hg über P_2O_5 konstant getrocknete Base, in 15 ccm Methanol aufgeschlämmt, wurden mit 12,3 ccm 1 n Schwefelsäure versetzt (klare, schwach lackmussaure Lösung). Zur Kristallisation wurde der im Vak. hergestellte Trockenrest mit Aceton digeriert, welches verworfen wurde, und darauf mit 95%igem Alkohol solange gekocht, bis völlige Umwandlung in Kristalle eingetreten war. 1,87 g Sulfat vom Schmp. 185° u. Z.

$C_{18}H_{26}O_6N_2S_3$ (462,59). Ber. N 6,06, S 20,79. Gef. N 6,20, S 20,6.

Das in Wasser leicht lösliche Sulfat reagiert neutral gegen Lackmus, gibt eine Fällung mit Natriumpikratlösung, zeigt jedoch keine Reaktion mit Eisenchlorid. Es ist in kalter 5%iger Sodalösung im Überschuß löslich, zeigt jedoch darin weder kalt noch nach dem Aufkochen mit Natriumnitroprussid eine Reaktion. Die Lösung in 10%iger NaOH ist nach dem Nitroprussidzusatz in der Kälte gelb. Die *aufgekochte* alkalische Lösung färbt sich hingegen nach dem Zusatz des Reagenses kirschrot [deutlicher Unterschied gegenüber dem später beschriebenen Disulfid-sulfat des Adrenalins (VIII)].

Bis-(methylaminomethyl-4-oxybenzyl)-disulfid (VII).

a) Vorversuch der Hydrolyse der Methylaminomethyl-4-acetoxy-benzylthioschwefelsäure[1]: 0,916 g Sbst. wurden mit 2,5 ccm rauch. HCl 12 Stdn. bei Zimmertemp. belassen und dann im mit Schwefelsäure und KOH beschickten Exsikkator im Vak. eingedunstet. Die wäßr. Lösung des Eindampfrestes zeigte auf Bleiacetatpapier schwache Reaktion. Man fällte die kongosauer reagierende Lösung mit 766 mg Bariumacetat in der Wärme und erhielt 719 mg Bariumsulfat, welches aber nach dem Erwärmen mit verd. HCl noch etwas lösliche Stoffe abgab (699 mg Bariumsulfat ber.).

b) Bis-(methylaminomethyl-4-oxybenzyl)-disulfid-bis-hydrochlorid durch oxydative Hydrolyse mit Jod: In die erhitzte Lösung von 11,5 g Thioschwefelsäure in 50 ccm W. wurde, nach dem Verbrauch sich richtend, eine Jodlösung (5,18 g Jod in 100 ccm Alkohol) in Anteilen von 10 ccm in etwa 1½ Stdn. eingetragen. In der erkalteten Lösung wurde durch 8,1 g festes $KHCO_3$ und allmählichem Zusatz von 50 ccm gesättigter Lösung dieses Salzes die anscheinend amorphe Base gefällt, abgesogen und mit Eiswasser gründlich gewaschen. Die bei 20° (Vak., Kieselgel) getrocknete Rohbase wurde in reichlich warmem Aceton gelöst und aus der filtrierten und stark eingeengten Lösung durch Zusatz von Äther die Base kristallin abgeschieden. 3,0 g vom Schmp. 155° u. Z., nach Umkristallisieren aus Methanol 159 bis 160°. Vermutlich infolge von Zersetzungserscheinungen beim Umlösen (Gelbfärbung und H_2S-Entwicklung) wurde der Schwefelgehalt zu niedrig gefunden.

$C_{18}H_{24}O_2N_2S_2$ (364,5). Ber. N 7,69, S 17,59. Gef. N 7,71, S 15,40.

Zersetzung der Disulfidbase in essigsaurer Lösung durch Silberacetat. 0,1822 g Base, aufgelöst in 10 ccm 5%iger Essigsäure, wurden mit 0,455 g Silberacetat und 5 ccm 5%iger Essigsäure (sofortige Dunkelfärbung) 10 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag abschied. Man sog ab, wusch mit heißem 1%igem Eisessig, Wasser, Aceton und Äther und trocknete bei 100° zur Konstanz: erhalten 0,223 g, das ist etwa 90% der für die Überführung beider Schwefelatome in das Metallsulfid berechneten Menge. — Ein Blindversuch mit der Methylaminomethyl-4-oxyphenylcarbinolbase ergab unter denselben Verhältnissen wohl eine Dunkelfärbung der Lösung, aber keinen in siedender Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

O,N-Diacetylderivat der Base. 1,0 g der Base wurden mit 4 ccm Pyridin und 2 ccm Essiganhydrid bei Zimmertemp. acetyliert. Der im Vak. hergestellte Trockenrest wurde mit W. zersetzt und die essigesterlöslichen Anteile von eventuell vorhandener Base befreit. 1,58 g Sbst., die aus wenig Essigester unter Ätherzusatz kristallisiert erhalten wurde. Nach nochmaliger Kristallisation aus Essigester Kristalle vom Schmp. 149 bis 150°. Nach dem Aufkochen in 10%iger Sodalösung unter Methanolzusatz und Abkühlen zeigte Nitroprussidzugabe eine deutliche Reaktion.

$C_{26}H_{32}O_6N_2S_2$. Ber. N 5,26, S 12,04. Gef. N 5,32, S 11,80.

Hydrochlorid der Base. Aus Base in Methanol + alkohol. HCl, durch Aceton abgeschiedene Kristalle vom Schmp. 219° (u. Z.). Der Zersp. erscheint nicht nur von der Geschwindigkeit des Erhitzens, sondern auch vom Trocknungsgrad des Salzes abhängig. So zeigten nicht genügend getrocknete Präparate einen um 10° tieferen Zersp. Die Annahme, der tiefere Schmp. sei durch Verunreinigung mit einem Isomeren bedingt, konnte nicht erhärtet werden.

$C_{18}H_{26}O_2N_2Cl_2S_2$ (437,44). Ber. N 6,41, S 14,66, Cl 16,21.
Gef. N 6,60, S 14,2, Cl 16,15.

Zerlegung des Hydrochlorids durch Silbersalz. 0,219 g Hydrochlorid, gelöst in 50 ccm 5%iger Essigsäure, wurden mit 0,91 g Silberacetat versetzt. Nach 10 Min. Rückflußerhitzen der schwarzen Lösung konnten 0,38 g an Silbersalzniederschlag nach Waschen mit heißer 1%iger Essigsäure, Wasser, Aceton und Äther erhalten werden. Für das Gemisch aus Silbersulfid und Silberchlorid sind 0,39 g berechnet.

Beständigkeit des Disulfidhydrochlorids gegen H_2S. 0,44 g Chlorhydrat wurden in mit HCl angesäuerter heißer wäßr. Lösung mit H_2S behandelt. Das zur Trockene verdampfte Filtrat ergab aus Alkohol-Essigester umgelöst 0,35 g des Ausgangsmaterials zurück (Mischprobe).

Sulfat der Base. Das in Methanol durch Zugabe von wäßr. Schwefelsäure dargestellte Sulfat wurde aus dem Eindampfrest durch Umlösen aus Methanol-Äthanol kristallisiert erhalten. Zur Reinigung aus wäßr. Aceton kristallisiert, Schmp. 218° u. Z.

$C_{18}H_{26}O_6N_2S_3$ (462,6). Ber. N 6,06, S 20,8.
Gef. N 5,83, S 20,1.

Natriumnitroprussidreaktion. In einer Lösung des Hydrochlorids oder Sulfats wird durch Soda zunächst die Base gefällt, die aber im Überschuß löslich ist. Die sodaalkalische Lösung zeigt kalt keine, nach dem Aufkochen starke Natriumnitroprussidreaktion; die kalt bereitete, natronalkalische Lösung reagiert negativ mit diesem Reagens.

c) Bis-(methylaminomethyl-4-oxybenzyl)-disulfid-bishydrochlorid durch Hydrolyse mit konz. HCl: Nach 20stünd. Einwirkung von 12 ccm konz. HCl auf 6,1 g der Thioschwefelsäure bei 20° (Lösung), wurde die überschüssige Säure bei 10 Torr und 40 bis 50° Badtemp. verdampft, zweckmäßig unter Kondensation auf Eis [vgl. *Jantzen* und *Schmalfuß*, Chem. Fabrik **2** (1929)]. — Der Eindampfrest wurde mit Eiswasser auf 25 ccm justiert und in der fast ganz klaren, bei 0° gehaltenen Lösung einerseits die Menge des gebildeten Thiols (3,3 g), anderseits die Menge der noch überschüssigen Säure bestimmt. Die bei 0° gehaltene Lösung wurde mit 50% der zur Neutralisation der überschüssigen Säure berechneten Menge festen $NaHCO_3$ und 0,1 ccm einer 4%igen Kupferacetatlösung versetzt. Nach Zusatz von 1,5 Atomen Sauerstoff (ber. auf Thiol) in Form 3%iger H_2O_2-Lösung wurde noch so viel $NaHCO_3$ eingetragen, bis ein pH von zirka 4 erreicht ist und zirka 1 Std. bei 0° stehen gelassen (völlige Oxydation, gelegentlich H_2S-Entwicklung bemerkbar). Man versetzt mit 50 ccm gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und durchströmt zur Vervollständigung der Fällung mit Stickstoff. Ausbeute an mit Wasser gewaschener und schonend getrockneter Rohbase über 70% d. Th. Überführung der Rohbase in das Hydrochlorid ergab in zirka 40 bis 45%iger Ausbeute ein bei 215° u. Z. schmelzendes Produkt, welches nach einmaligem Umlösen den vorhin angegebenen Zersp. von 219° erreichte.

d) Direkte Darstellung des Chlorhydrats *ohne Isolierung der Base.* 3,05 g der Thioschwefelsäure wurden mit 6 ccm konz. HCl wie oben zur Reaktion und Aufarbeitung gebracht. Nach der Titration lagen im Reaktionsprodukt zirka 60% d. Th. Thiolhydrochlorid vor. Man versetzte mit 0,1 ccm 4%iger Kupferacetatlösung und mit der zur Ausfällung des Sulfats notwendigen Menge an kristallisiertem Calciumchlorid. Durch die bei 0° gehaltene Lösung wurde ein fein verteilter Sauerstoffstrom geleitet und die zur Neutralisation der vorher durch Probetitration bestimmten freien Säure nötige Menge an 1 n

NaOH zufließen gelassen (End-pH von 4,5). Nach 2stünd. Durchströmen wurde mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt, nach Stehen über Nacht von anorganischem Salz filtriert und der in der Mutterlauge verbliebene Rest durch nochmalige Behandlung des Trockenrestes mit heißem abs. Alkohol abgetrennt. Der neuerlich hergestellte Eindampfrest gab aus Alkohol-Essigester kristallisiert in einer Ausbeute von 62% d. Th. ein bei 204° sich zersetzendes Rohprodukt. Das reine Chlorhydrat vom Schmp. 215° wurde durch nochmalige Kristallisation aus demselben Lösungsmittel und anschließend aus Methanol-Aceton in einer Ausbeute von 45% d. Th. erhalten (Mischprobe).

e) Darstellung des Bis-hydrochlorids durch heiße Hydrolyse mit verd. HCl: 3,05 g der Thioschwefelsäure wurden mit 4,5 ccm 10%iger HCl 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. In der erkalteten, von etwas Schwefel filtrierten Lösung wurde an Thiol zirka 24% d. Th., in einer anderen Probe an gebildeter H_2SO_4 66% d. Th. gefunden und schließlich bestimmt, daß 15,6 ccm 1 n NaOH zur totalen Neutralisation der Restlösung erforderlich seien. Man versetzte mit 13,7 ccm 1 n NaOH bei 0°, wodurch ein pH von 3,5 erreicht wird (H_2S-Entwicklung). Nach Filtrieren von neuerlich ausgeschiedenem Schwefel wurden 0,5 ccm 4%iger Kupferacetatlösung zugegeben und bei 0° ein kräftiger Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach 1stünd. Gang wurde H_2S eingeleitet, vom Metallsulfid filtriert und durch festes und gelöstes Natriumbikarbonat die Disulfidbase gefällt. 0,62 g Rohbase, welche, in das Chlorhydrat überführt, 0,45 g an noch nicht ganz reinem (Schmp. 208°), jedoch nach der Mischprobe mit dem oben erhaltenen Hydrochlorid identen Salz ergaben (25% d. Th.). Längeres Kochen des oben genannten Ansatzes erhöht wohl die Menge der fällbaren Schwefelsäure, die Ausbeute am Endprodukt sinkt aber weiterhin ab.

f) Nebenprodukt bei der Hydrolyse der Thioschwefelsäure mit konz. HCl: Manchmal wurde bei der Hydrolyse der Thioschwefelsäure mit konz. HCl die Bildung eines schwer löslichen Körpers beobachtet. Die Verbindung schmilzt, aus der 60fachen Menge heißen W. umgelöst, bei 193° und enthält Stickstoff und Schwefel. Sie ist in NaOH löslich und zeigt kalt keine, warm jedoch eine starke Nitroprussidreaktion, enthält also noch eine labile Schwefelgruppierung. In kalter Sodalösung ist sie nicht löslich. Aus der alkalischen Lösung wird durch Schwefelsäure ein Niederschlag abgeschieden, der aber im Überschuß wieder löslich ist. Mit Silbersulfatlösung tritt beim Erwärmen Abscheidung von Silbersulfid ein.

g) Bis-(methylaminomethyl-4-oxybenzyl)-disulfid-bishydrobromid durch oxydative Hydrolyse der Thioschwefelsäure mit Brom: 1,53 g Thioschwefelsäure, in 4 ccm W. suspendiert, wurden mit 7,2 ccm einer Brom-Eisessiglösung (ber. 5,96) bei Eiskälte versetzt, wobei ziemlich rasch Lösung der Substanz und jeweils momentane Entfärbung auch nach dem Eintragen des Überschusses eintrat. Die klare farblose Lösung wurde mit 5 ccm 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt und 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. In dem mit W. wieder aufgenommenen Vakuumeindampfrest wurde mit der ber. Menge Bariumacetat gefällt (1,15 g, ber. 1,17 g $BaSO_4$). Das zur Trockene verdampfte Filtrat gab aus Alkohol-Äther 0,54 g eines bei 183° sich zersetzenden Bromhydrats (41% d. Th.). Zur Analyse wurde in 60 ccm Aceton gelöst, die heiß filtrierte Lösung eingeengt und mit Äther gefällt. 0,32 g vom Schmp. 186° u. Z.

$C_{18}H_{26}O_2N_2S_2Br_2$ (526,36). Ber. N 5,32, S 12,18, Br 30,37.
Gef. N 5,43, S 11,95, Br 29,8.

Bis-(methylaminomethyl-3,4-dioxybenzyl)-disulfid-sulfat (VIII).

10,0 g Methylaminomethyl-3,4-diacetoxybenzyl-thioschwefelsäure[1] vom Schmp. 199° wurden mit 15 ccm konz. HCl 17 Stdn. bei 20° belassen. Darauf wurde im Vak. von 20 Torr (Badtemp. stets 30°) der Überschuß der Säure entfernt und anschließend bei 5 Torr bis auf 11,6 g konzentriert. Nach Justierung auf 30 ccm mit Eiswasser zeigte die jodometr. Probetitration 4,6 g Thiolhydrochlorid in 28 ccm an, eine acidimetr. das Vorliegen von 71,4 ccm 1 n Säure. Darauf gab man zu der auf 0° abgekühlten Lösung 12 ccm einer 3%igen H_2O_2-Lösung und $^1/_{10}$ ccm 4%iger Kupferacetatlösung. Nach Zugabe von 3 g festem $NaHCO_3$ war nach 1stünd. Stehen noch kein H_2S zu bemerken; es wurde nun noch 1 g $NaHCO_3$ zugegeben, wodurch ein pH 4,5 (Lyphan) erreicht wurde. Nach $1^1/_2$ Stdn. Stehen gab man den Rest der für die freie Säure ber. Menge an $NaHCO_3$ (2 g) zu (Dunkelfärbung und H_2S-Entwicklung). Die auf Zugabe von 50 ccm frisch gesättigter $NaHCO_3$ entstandene, durch N_2-Durchströmen vervollständigte Basenfällung wurde isoliert und mit Eiswasser salzfrei gewaschen. 3,75 g Rohbase über P_2O_5 im Exsikkator getrocknet. Zur Reinigung der dunklen Rohbase und Befreiung von Hydrolyseprodukten (Adrenalin- und Adrenalonbase) wurde bei 25° in 80 ccm Methanol gelöst und filtriert, bei 20 Torr und 30° Badtemp. auf 50 ccm eingeengt, nochmals filtriert und durch Eintropfen der schwach gelblichen Lösung in $^1/_2$ l Äther die amorphe Base abgeschieden. Die mit Äther gewaschene Fällung betrug nach Vakuumtrocknung bei 20° über P_2O_5 und KOH 2,7 g Base vom Schmp. 135 bis 138° u. Z. Nach der Analyse liegt ein Tetrahydrat der Base vor.

$C_{18}H_{32}O_8N_2S_2 = C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 \cdot 4\,H_2O$ (468,57). Ber. N 5,99, S 13,68.
Gef. N 6,07, S 13,90.

Die gegen Alkalien und höhere Temperaturen auch in Substanz sehr empfindliche Base zeigt alle Reaktionen, die unten beim Sulfat besprochen sind.

Zur Darstellung des Sulfats wurden 2,722 g der Base in 15 ccm W. suspendiert, auf zirka 5° gekühlt und mit der auf das Tetrahydrat berechneten Menge 1 n Schwefelsäure in kleinem *Unterschuß* versetzt. Nach kurzem Umschütteln erfolgt klare Lösung, die auf Lackmus und Kongo neutral reagierte (pH = 6, Lyphan). Man fällte durch tropfenweises Eintragen in 600 ccm Aceton und wusch die entstandene amorphe Fällung mit Aceton und Äther. 3,18 g vom Schmp. 142 bis 144° u. Z. — 1,6 g des amorphen Sulfats wurden in 15 ccm laues W. eingetragen (zunächst Lösung, alsbald Kristallisation). Nach neuerlicher Lösung unter Zugabe von etwas W. in gelinder Wärme wurde unter Kohlezusatz filtriert, im Vak. bis auf etwa 4 ccm eingeengt und zur Kristallisation gestellt. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Eiswasser, Aceton und Äther wurden 835 mg an bei 70° getrockneten Kristallen erhalten, die nach langem Trocknen bei 100° und 5 mm Hg über P_2O_5 endlich 775 mg gewichtskonstante Kristalle vom Zersp. 181 bis 182° ergaben. Nach der totalen Analyse liegt trotz der scharfen Trocknung ein Trihydrat vor:

$C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3\,H_2O =$
$= C_{18}H_{31}O_{11}N_2S_3$ (548,6). Ber. C 39,41, H 5,89, N 5,11, S 17,53.
Gef. C 39,65, H 5,95, N 5,00, S 17,59.

Das Sulfat ist in Wasser zunächst trüb, bei weiterer Zugabe aber völlig klar löslich und zeigt gegen Lackmuspapier *neutrale* Reaktion, eine stark grüne *Eisenchlorid*reaktion und gibt mit Natriumpikrat eine deutliche Fällung. 5%ige Sodalösung fällt zunächst, löst bei weiterer Zugabe aber völlig klar. Natriumnitroprussid, zu der kalt bereiteten Sodalösung gegeben, zeigt keine Farbreaktion. Einer aufgekochten, gelb gewordenen Probe zugesetzt, tritt aber eine stark violette, bald verblassende Färbung auf. In kaltem Ammoniak gelöst, ergibt sich mit Natriumnitroprussid eine beginnende, in kalter 10%iger Lauge gelöst (Gelbfärbung), eine starke Thiolreaktion.

Über das 9-Methyl-3-carbolin und das 6-Methyl-3-carbolin.

V. Mitteilung[1]: Zur Konstitution des Calycanthins.

Von

K. Eiter und **Angela Nezval.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

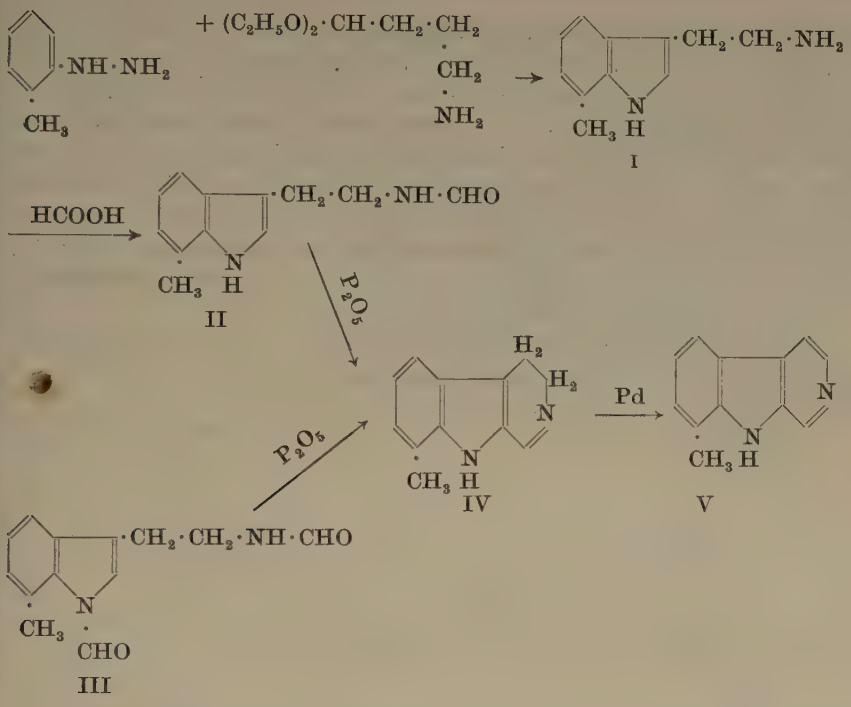
In einer vor kurzem erschienenen Arbeit konnten wir durch die Synthese der von *E. Späth, W. Stroh, E. Lederer* und *K. Eiter*[2] bei der Oxydation von Calycanthin mit Silberacetat erhaltenen Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$, die 3-(N-Methyl)-4-pyrrochinolin darstellt, zeigen, daß die von *G. Barger* und Mitarbeitern[3] aufgestellte Konstitutionsformel für Calycanthin nur dann zutreffend ist, wenn bei der bereits erwähnten Oxydation mit Silberacetat eine weitgehende Aufsprengung des Alkaloids unter gleichzeitiger Ringbildung und Dehydrierung zum Pyrrochinolinringsystem stattfindet; wir werden demnächst über die Ergebnisse von Untersuchungen in dieser Richtung berichten.

Von großer Bedeutung für die Konstitutionsfrage war weiters die synthetische Überprüfung der von dem englischen Forscher vertretenen Ansicht, daß die beim pyrogenen Abbau des Calycanthins mit Calciumoxyd neben Calycanin erhaltene Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$ vom Schmp. 176°, nach Hochvakuumsublimation 183°, ein 9-Methyl-3-carbolin sei, dessen in Stellung 9 befindliche Methylgruppe der zweiten Hälfte der Calycanthinmolekel entstammen sollte; es wäre dies also in der Konstitutionsformel nach *G. Barger*[3] das ursprünglich quarternäre C-Atom, das den Ringen D und F angehört (vgl. IV. Mittlg.).

Die eindeutige Synthese des 9-Methyl-3-carbolins konnte nach dem folgenden Formelschema durchgeführt werden:

---

[1] IV. Mittlg., Mh. Chem. **80**, 607 (1949).
[2] Mh. Chem. **79**, 11 (1947).
[3] J. chem. Soc, London **1939**, 510.



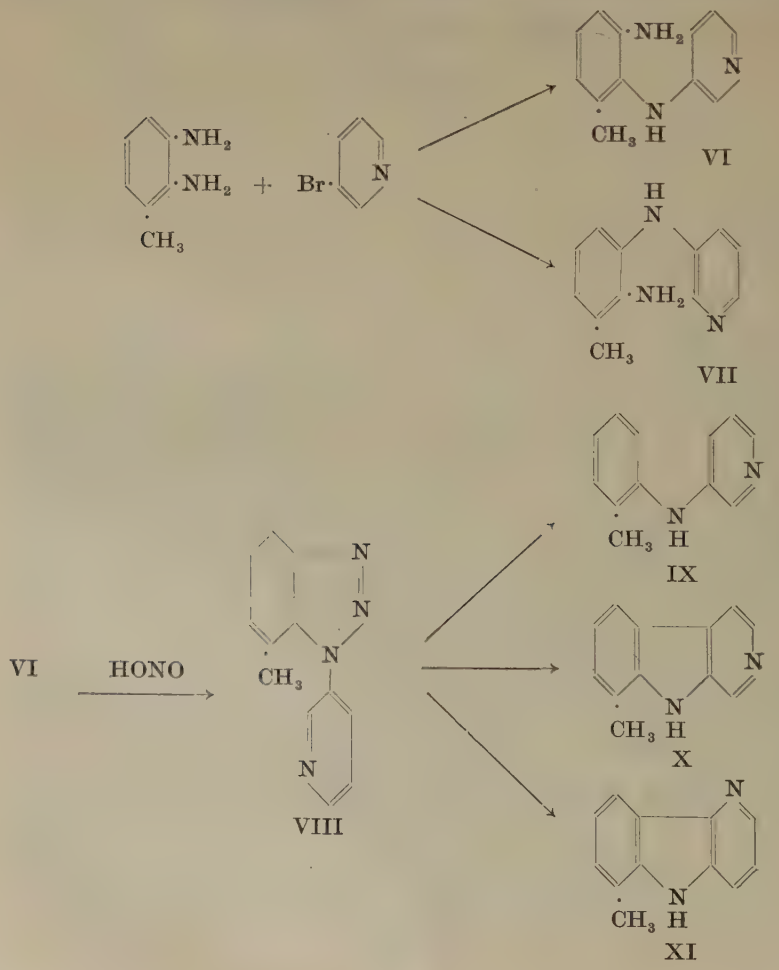
Das 7-Methyl-tryptamin I vom Schmp. 132 bis 133° konnte nach dem angeführten Reaktionsschema in das 9-Methyl-3-carbolin V vom Schmp. 243° überführt werden. Das Methyl-carbolin V, dessen gelbes Pikrat bei 303° u. Zers. schmilzt, kann also keinesfalls mit der von *G. Barger*, *J. Madinaveitia* und *P. Streuli*[3] beim Calciumoxydabbau des Calycanthins erhaltenen Base $C_{12}H_{10}N_2$ vom Schmp. 176°, nach Hochvakuumsublimation 183°, „wobei je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens der Schmelzpunkt auch bei 190° gefunden werden kann", identisch sein. Die Nichtidentität der beiden Basen ist weiters noch dadurch klar zu erkennen, daß das Pikrat, welches die oben angeführten Forscher von ihrer Abbaubase herstellten, den Schmp. 252° besitzt.

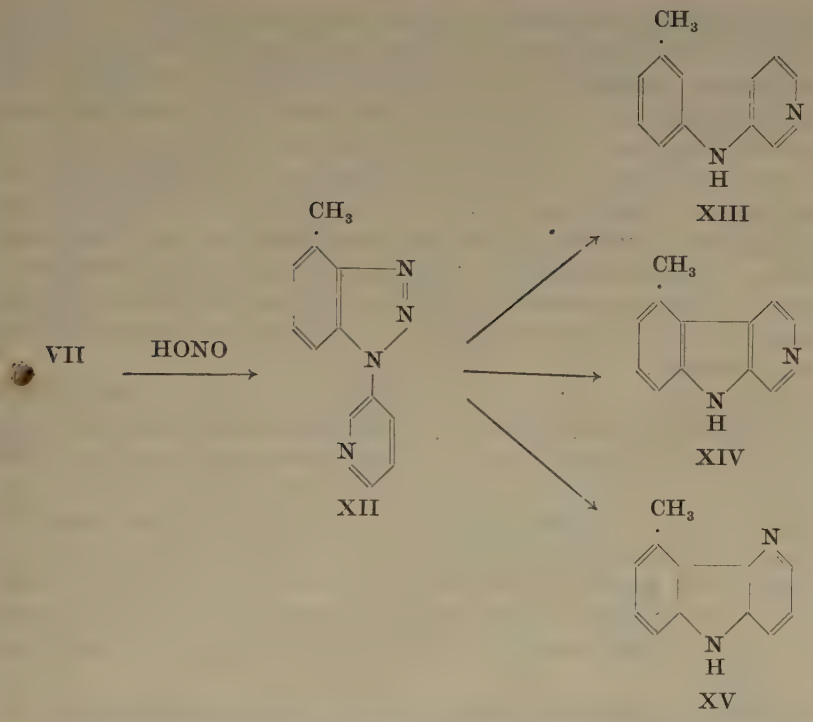
Da uns im Zuge dieser Arbeit der Einfluß einer am Benzolkern eines Carbolins stehenden Methylgruppe auf das U. V.-Absorptionsspektrum interessierte, versuchten wir neben dem eingangs beschriebenen 9-Methyl-3-carbolin noch die bis jetzt nicht bekannten Isomeren 9-Methyl-5-carbolin, 6-Methyl-3-carbolin und 6-Methyl-5-carbolin darzustellen. Wir brachten in Anlehnung an die Arbeit von *E. Späth* und *K. Eiter*[4] über das 3-Carbolin und das 5-Carbolin, Toluylendiamin-1,2,3 mit 3-Brompyridin im Einschlußrohr zur Reaktion und erhielten so ein Ge-

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 719 (1940).

misch zweier isomerer Kondensationsprodukte, und zwar das 1-Methyl-2-(N-β-pyridylamino)-3-aminobenzol VI und das 1-Methyl-2-amino-3-(N-β-pyridylamino)-benzol VII. Es war vorauszusehen, daß die 2-Aminogruppe des Toluylendiamins-1,2,3 wenig reaktionsfähig sein und demnach die Verbindung VI nur in untergeordneter Menge entstehen wird. Das erhaltene, mehrfach umkristallisierte Gemisch der beiden Kondensationsprodukte war durch Umkristallisation allein unter keinen Umständen zu trennen. Erst die Chromatographie an Aluminiumoxyd führte, wie im experimentellen Teil näher beschrieben, zu einer erfolgreichen Trennung der beiden Isomeren.

Bei der chromatographischen Reinigung von 2 g Kondensationsprodukt wurden 53 Fraktionen aufgefangen, welche sofort getrennt





im Hochvakuum sublimiert wurden. Nach Vereinigung der Fraktionen mit ähnlichem Schmelzpunkt verblieben nun drei Hauptfraktionen. Fraktion I fiel in 21%iger Rohausbeute an und schmolz gereinigt von 138 bis 140°, Fraktion II (8%) wurde wegen ihres großen Schmelzintervalls mit einem neuenAnsatz des Isomerengemisches vereinigt und wieder chromatographisch getrennt, während die Fraktion III, deren Rohausbeute nur 1,7% betrug, nach wiederholter Reinigung den Schmp. 178 bis 180° besaß. Welche Konstitution den Verbindungen vom Schmp. 140 bzw. 180° zuzuordnen war, konnte vorerst nicht gesagt werden, obwohl die bereits ausgesprochene Voraussage, daß die nur in 1,7%iger Ausbeute erhaltene Verbindung vom Schmp. 180° das 1-Methyl-2-(N-β-pyridyl-amino)-3-aminobenzol VI ist, noch streng bewiesen wird; die Entscheidung war dadurch zu treffen, daß der eine von uns *(K. E.)* seinerzeit[4] beim Schmelzen des 1-β-Pyridyl-benzotriazols mit wasserfreiem Zinkchlorid neben dem 3-Carbolin und dem 5-Carbolin eine Verbindung isolieren konnte, die sich als β-Anilidopyridin erwies.

Beim Behandeln der schmelzpunktsreinen Kondensationsprodukte VI und VII mit salpetriger Säure entstanden zwei Triazole, und zwar, wie wir vorwegnehmen wollen, das 1-β-Pyridyl-7-methyl-benzotriazol VIII vom Schmp. 66° und das 1-β-Pyridyl-4-methyl-benzotriazol XII vom

Schmp. 99°. Kam dem Triazol VIII die hierfür angeschriebene Konstitution zu, so mußte daraus bei der Schmelze mit wasserfreiem Zinkchlorid β-o-Toluidido-pyridin IX, 9-Methyl-3-carbolin X und 9-Methyl-5-carbolin XI entstehen. Das Triazol XII vom Schmp. 99° mußte vice versa β-m-Toluidido-pyridin XIII, 6-Methyl-3-carbolin XIV und 6-Methyl-5-carbolin XV ergeben. Tatsächlich konnten bei der Aufarbeitung der $ZnCl_2$-Schmelze des Triazols VIII vom Schmp. 66° bei der fraktionierten Trennung der entstandenen Basen im Hochvakuum nur zwei Fraktionen erhalten werden: ein Vorlauf von Toluidido-pyridin mit dem Schmp. 83°, ein bei 243° schmelzendes Methyl-carbolin, während das erwartete zweite isomere Carbolin, wenn überhaupt, so nur in praktisch nicht faßbarer Menge entstand.

3-o-Toluidido-pyridin und 3-m-Toluidido-pyridin sind unseres Wissens in der Literatur nicht beschrieben. Der Umsatz der entsprechenden Toluidine mit β-Brom-pyridin im Einschlußrohr führte nicht zum Ziele. Erst β-Aminopyridin und 2-Jodtoluol bzw. 3-Jodtoluol reagierten im Bombenrohr unter Bildung von β-o-Toluidido-pyridin IX vom Schmp. 83° und β-m-Toluidido-pyridin XIII vom Schmp. 110°. Das aus dem Triazol VIII erhaltene Toluidido-pyridin vom Schmp. 83° war nach erfolgter Mischprobe identisch mit β-o-Toluidido-pyridin. Das Methylcarbolin vom Schmp. 243° war mit dem bei der eingangs beschriebenen Tryptaminsynthese entstandenen 9-Methyl-3-carbolin V nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch; es war also in diesem Falle ausschließlich Ringschluß zum 9-Methyl-3-carbolin X eingetreten.

Das 1-β-Pyridyl-4-methyl-benzotriazol XII mußte bei der $ZnCl_2$-Schmelze in analoger Weise β-m-Toluidido-pyridin XIII ergeben. Bei der Aufarbeitung einer solchen Schmelze erhielten wir β-m-Toluidido-pyridin, ein bei 202° schmelzendes Methylcarbolin und eine Verbindung vom Schmp. 273° u. Z., welche in organischen Lösungsmitteln lebhaft blaue Fluoreszenz zeigte; dieser Körper fällt jedoch nur in Spuren an. Es gelang wohl, die Substanz reinst herzustellen, die Menge reichte aber nur mehr zur Aufnahme eines U. V.-Absorptionsspektrums, das in seinem gesamten Habitus darauf hindeutet, daß es sich um ein isomeres Methylcarbolin handeln muß. Der in Hauptmenge entstandenen Verbindung vom Schmp. 202° glauben wir mit Vorbehalt die Konstitution eines 6-Methyl-3-carbolins XIV, der in Spuren entstandenen Verbindung vom Zersp. 273° die des 6-Methyl-5-carbolins XV zuschreiben zu können; der strenge Strukturbeweis wird allerdings erst durch weitere Abbauversuche an diesen beiden Substanzen zu erbringen sein.

Aus Abb. 1, welche die U. V.-Spektren der in vorliegender Arbeit synthetisierten Bz-Methyl-carboline V, XIV und XV zeigt, ist deutlich der Einfluß einer im Benzolkern des Carbolins stehenden Methylgruppe zu ersehen; die Stellung des Stickstoffs im Pyridinkern scheint die Lage

der Hauptbanden wenig zu beeinflussen, was mit der Beobachtung von *L. Horner*[5] übereinstimmt, der für das 2-Carbolin und das 3-Carbolin fast identische U. V.-Absorptionsspektren erhalten hat.

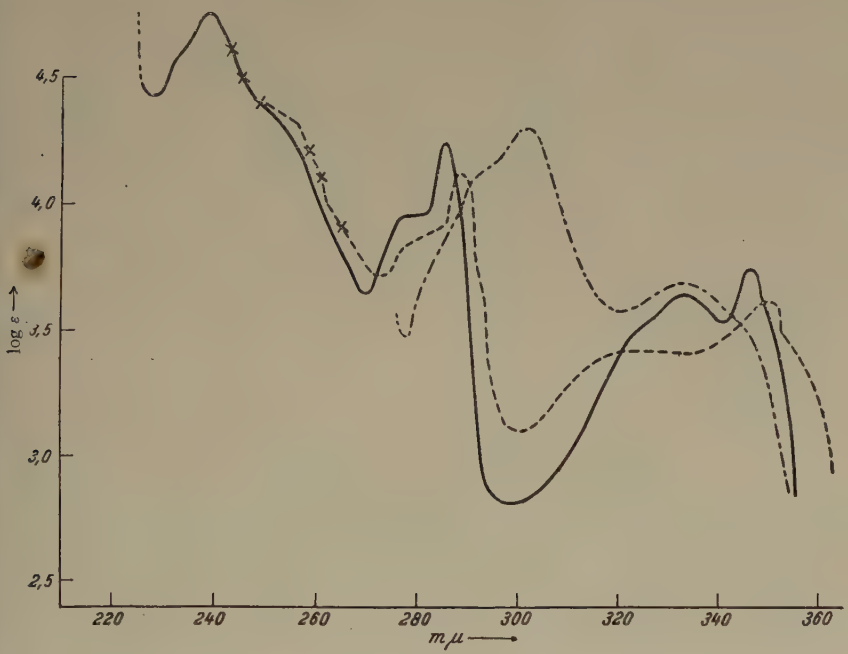


Abb. 1.
———— 6-Methyl-3-carbolin (?) in Dioxan.
– – – – – 6-Methyl-5-carbolin (?) in Alkohol.
—·—·— 9-Methyl-3-carbolin in Dioxan.

Substanz	max. I mμ	max. II mμ	max. III mμ	max. IV mμ
9-Methyl-3-carbolin, Schmp. 243°	333 ± 2	301 ± 2	–	–
6-Methyl-3-carbolin (?), Schmp. 202°	346 ± 2	333 ± 2	285 ± 2	239 ± 2
6-Methyl-5-carbolin (?), Schmp. 273° u. Z.	351 ± 2	288 ± 2	–	–

Experimenteller Teil[6].

3-ω-Aminoäthyl-7-methyl-indol, 7-Methyl-tryptamin (I).

Zwei Ansätze, und zwar 4,0 g und 3,25 g γ-Aminobutyraldehyd-diäthylacetal, 3,0 g und 2,8 g o-Tolylhydrazin wurden mit 4,2 g bzw. 4,0 g wasserfreiem Zinkchlorid 3 Stdn. am Rückfluß auf 180° erhitzt; nach 2 Stdn. war die Hauptreaktion vorüber, 1 Std. später konnte keine Ammoniakentwicklung

[5] Liebigs Ann. Chem. **540**, 73 (1939).

[6] Alle Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt. Genauigkeit ± 1°.

mehr beobachtet werden. Der dunkelbraune Schmelzkuchen wurde mit 50%iger Essigsäure herausgelöst, die Lösung mit 4 n NaOH im Überschuß versetzt und der hierbei ausfallende braune Niederschlag abfiltriert; das Filter wurde mit heißem Wasser alkalifrei gewaschen und im Exsikkator getrocknet, das Filtrat einige Tage mit Äther extrahiert. Sowohl der trockene, feingepulverte Filterrückstand, als auch der Ätherextrakt wurden bei 0,03 Torr destilliert. Zwischen 150 und 220° Luftbadtemp. gingen 3,23 g rohes 7-Methyl-tryptamin als gelbes Öl über. Das Öl, in wenig abs. Alkohol gelöst und mit Äther und Petroläther versetzt, ergab schließlich eine in groben Prismen kristallisierende Substanz vom Schmp. 123 bis 130°. Durch mehrfaches Umlösen und Destillation im H. V. stieg der Schmp. auf 132 bis 133°.

$C_{11}H_{14}N_2$. Ber. C 75,82, H 8,09. Gef. C 75,96, H 7,40.

Pikrat des 7-Methyl-tryptamins: 7-Methyl-tryptamin in Alkohol gelöst, wurde wie üblich mit alkohol. Pikrinsäure versetzt und am Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Es schied sich ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes Pikrat ab, das nach 3maligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 247° u. Z. besaß.

$C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 50,62, H 4,25. Gef. C 50,59, H 4,29.

Formylierung von 7-Methyl-tryptamin mit wasserfreier Ameisensäure. 7-Methyltryptamin wurde in Portionen zu 0,1 g im Einkugelrohr unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 3 ccm wasserfreier Ameisensäure 1 Std. im gelinden Sieden erhalten; nach dem Abdestillieren der überschüssigen Ameisensäure im Vak. einer Wasserstrahlpumpe wurde der verbleibende hellgelbe Sirup bei 0,03 Torr fraktioniert destilliert. Zwischen 130 und 150° Luftbadtemp. ging ein farbloses, bald kristallisierendes Öl über, welches die Mono-formyl-verbindung (II) des 7-Methyl-tryptamins darstellt, bei 180 bis 210° kam ein zähes farbloses Öl, und zwar die Diformylverbindung (III), welche erst aus Alkohol-Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus 0,4 g 7-Methyl-tryptamin wurden 0,24 g monoformyliertes und 0,20 g diformyliertes Tryptamin erhalten. Die Monoformylverbindung (II) schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther-Petroläther und wiederholter H. V.-Destillation von 152 bis 153°. Die in gleicher Weise gereinigte Diformylverbindung (III) schmilzt bei 114°. Beide Verbindungen sind beim Erwärmen auch im Vak. merklich zersetzlich.

3-N-Formyl-amino-äthyl-7-methyl-indol (II), Schmp. 152 bis 153°.

$C_{12}H_{14}ON_2$. Ber. N 13,85. Gef. N 13,02.

1-N-Formyl-3-N-formylaminoäthyl-7-methylindol (III), Schmp. 114°.

$C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 67,82, H 6,12. Gef. C 67,48, H 6,59.

4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolin (IV).

Ein Gemisch von 0,106 g monoformyliertem und 0,052 g diformyliertem 7-Methyl-tryptamin, zusammen 0,158 g, wurden in zirka 40 ccm abs. Xylol in der Wärme suspendiert und im Laufe 1 Std. zirka 5 g P_2O_5 eingetragen, wobei der Kolbeninhalt in gelindem Sieden erhalten wurde. Vom festen Bodenkörper wurde nach dem Erkalten abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und der Filterrückstand mit Eiswasser und HCl 1 : 1 gelöst; die saure Lösung wurde nach nochmaligem Ausschütteln mit Äther mit KOH alkalisiert und im Extraktor mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der getrocknete Extrakt hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers einen Rückstand, welcher bei 0,01 Torr destilliert wurde. Bei 150° Luftbadtemp. ging ein Vorlauf unver-

änderten 7-Methyl-tryptamins über, zwischen 160 und 210° sublimierten 67 mg derber weißer Kristalle von 4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolin. Diese Substanz ist in Äther sehr schwer löslich und konnte aus Methanol-Äther gut umgelöst werden; nach nochmaliger H. V.-Sublimation zeigte die Verbindung den Schmp. 233° u. Z.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 78,13, H 6,61.

9-Methyl-3-carbolin (V).

30 mg 4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolin, Schmp. 233° u. Z., wurden in einem Einkugelrohr mit 109 mg Pd-Mohr 10 Min. auf 250° erhitzt; die anschließende Sublimation bei 0,01 Torr ergab zwischen 150 und 170° Luftbadtemp. 20 mg 9-Methyl-3-carbolin vom Schmp. 243°, bei 250 bis 280° sublimierten 9 mg einer Substanz vom Schmp. 330° in gelben Nadeln, welche nicht näher untersucht wurde.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,09, H 5,49. Gef. C 79,22, H 5,58.

Das *Pikrat* des 9-Methyl-3-carbolins wurde wie üblich dargestellt; es zeigte nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol den Schmp. 303° u. Z.

$C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52,56, H 3,26. Gef. C 53,24, H 3,27.

1-Methyl-2-(N-β-pyridylamino)-3-aminobenzol (VI) und 1-Methyl-2-amino-3-(N-β-pyridylamino)-benzol (VII).

3,3 g 3-Brompyridin, 5,1 g Toluylendiamin-1,2,3, 20 ccm Wasser und 0,127 g Kupfersulfat wurden im Bombenrohr 9 Stdn. auf 155° (Brombenzol als Badflüssigkeit) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Extraktor mit Äther extrahiert, der Abdampfrückstand im Kugelrohr bei 12 Torr von nicht umgesetztem β-Brompyridin und Toluylendiamin befreit und der verbleibende dunkle Sirup bei 0,03 Torr der Destillation unterworfen. Zwischen 120 und 170° Luftbadtemp. gingen 1,368 g eines schwach gelben Öles über, das aus wenig Äthanol-Äther-Petroläther bald kristallisiert. Wiederholte Hochvakuumdestillation und Umlösen ergab schließlich eine schneeweiß kristallisierte Verbindung, die von 125 bis 153° schmolz. 2 g des Isomerengemisches wurden nun am Rückfluß in 560 ccm abs. Äther gelöst und durch eine 30 cm lange Aluminiumoxydsäule (Durchm. 5 cm, stand. n. *Brockmann*) durchtropfen gelassen, mit 50 ccm Äther nachgewaschen und sodann mit Portionen von 50 ccm eines Gemisches abs. Benzols : abs. Essigesters (3 : 1) eluiert. Insgesamt mußten 53 Fraktionen aufgefangen werden, wobei jede der 50 ccm umfassenden Fraktionen sofort abgedampft, im Hochvakuum destilliert und Gewicht und Schmp. bestimmt wurden; ab Fraktion Nr. 45 wurde mit Benzol : Essigester (1 : 1) und schließlich ab Fraktion Nr. 49 nur mit Essigester allein eluiert. Die Fraktionen mit ähnlichem Schmp. wurden vereint, und zwar:

Fraktion	Substanzmenge g	Rohschmelzpunkt °	Ausbeute %
I (1—39)	1,307	128—136	21,5
II (40—45)	0,509	119—163	8,4
III (46—53)	0,108	153—172	1,8

Die Fraktion II wurde wegen des großen Schmelzintervalls neuerlich chromatographisch getrennt, Fraktion I schmolz nach wiederholter H. V.-Destillation und Umlösen unter Druck von 138 bis 140°, Fraktion III nach gleicher Reinigung von 179 bis 180°.

Das 1-Methyl-2-(N-β-pyridylamino)-3-aminobenzol (VI) vom Schmp. 179 bis 180° kristallisiert aus Alkohol-Äther in weißen Nadeln.

$C_{12}H_{13}N_3$. Ber. C 72,33, H 6,58. Gef. C 72,31, H 6,71.

1-Methyl-2-amino-3-(N-β-pyridylamino)-benzol (VII) vom Schmp. 138 bis 140° kristallisiert aus Alkohol-Äther-Petroläther in derben weißen Prismen.

$C_{12}H_{13}N_3$. Ber. C 72,33, H 6,58. Gef. C 72,38, H 6,44.

1-β-Pyridyl-7-methyl-benzotriazol (VIII).

0,162 g 1-Methyl-2-(N-β-pyridylamino)-3-aminobenzol vom Schmp. 179 bis 180° wurden in 2,4 ccm 10%iger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 0,8 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung versetzt; das Ganze blieb über Nacht im Eis stehen, die Triazolbase wurde durch Versetzen mit Ammoniak gefällt und sodann einige Stdn. mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Extrakts verblieb ein Rückstand, der bei 0,2 Torr und 130 bis 150° Luftbadtemp. als ein farbloses Öl überging; aus Äther-Petroläther umgelöst, kristallisierte die Verbindung in weißen Nadeln vom Schmp. 66°. Die Ausbeute war die theoretisch berechnete.

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. C 68,55, H 4,76, Gef. C 68,68, H 4,66.

1-β-Pyridyl-4-methyl-benzotriazol (XII).

0,604 g 1-Methyl-2-amino-3-(N-β-pyridylamino)-benzol, Schmp. 138 bis 140°, wurden in 9,06 ccm 10%iger HCl gelöst und unter Eiskühlung mit 2,4 ccm einer 10%igen $NaNO_2$-Lösung versetzt. Es wurde, wie oben bereits angegeben, aufgearbeitet und in quantitativer Ausbeute ein Triazol erhalten, das nach mehrfacher H. V.-Destillation und Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck in langen weißen Nadeln vom Schmp. 98 bis 99° kristallisierte.

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. C 68,55, H 4,76. Gef. C 68,70, H 4,65.

9-Methyl-3-carbolin (X).

0,1 g 1-β-Pyridyl-7-methyl-benzotriazol, Schmp. 66°, wurden mit 2,18 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Eprouvette 20 Min. im Metallbad auf 320° erhitzt. Zu dieser Zeit hatte die N_2-Entwicklung völlig aufgehört. Die erkaltete Schmelze, mit heißer 50%iger Essigsäure und heißem Wasser gelöst, wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde bei 0,03 Torr destilliert. Bei 90 bis 100° Luftbadtemp. ging sehr wenig eines farblosen Öles über, das nach einiger Zeit kristallisierte und von 81 bis 83° schmolz; es war dies β-o-Toluidido-pyridin (IX), da es im Gemisch mit synthetischem β-o-Toluidido-pyridin vom Schmp. 83° keine Schmelzpunktsdepression ergab. Von 140 bis 160° Luftbadtemp. gingen 72 mg eines zähen Öles über, das nach wiederholter H. V.-Sublimation und Umlösen aus wenig Alkohol-Äther-Petroläther eine in Nadeln vom Schmp. 243° kristallisierende Verbindung darstellt. Lösungen des Carbolins fluoreszieren im U. V.-Licht lebhaft blau. Im Gemisch mit dem aus 7-Methyl-tryptamin entstandenen 9-Methyl-3-carbolin (V) trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,09, H 5,49. Gef. C 78,82, H 5,52.

Das zum Schmelzpunktsvergleich benötigte β-o-Toluidido-pyridin (IX) haben wir wie folgt dargestellt: 0,5 g 3-Aminopyridin, 1,16 g o-Jodtoluol, 0,5 g frisch geglühtes Kaliumcarbonat und 0,01 g Naturkupfer „C" wurden 15 Stdn. im evakuierten Bombenrohr auf 180° erhitzt; der Bombeninhalt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit 12%iger HCl ausgeschüttelt, diese mit KOH alkalisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten dieser Ätherlösung verblieb ein öliger Rückstand, der bei 0,2 Torr destilliert wurde; bei 120° Luftbadtemp. gingen 0,4 g eines fast farblosen Öles über, das aus Benzol-Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht werden kann. Die in Alkohol und Äther leicht lösliche Verbindung kristallisiert in weißen Plättchen vom Schmp. 83°.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 78,21, H 6,53.

6-Methyl-3-carbolin? (XIV).

0,1 g 1-β-Pyridyl-4-methyl-benzotriazol (XII) vom Schmp. 99° wurde mit 2,4 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid unter den bereits bei der Darstellung des 9-Methyl-3-carbolins beschriebenen Versuchsbedingungen geschmolzen und die Schmelze in gleicher Weise aufgearbeitet; der Ätherextrakt hinterließ beim Abdunsten einen Rückstand, der bei 0,03 Torr fraktioniert destilliert wurde. Bei 120 bis 130° Luftbadtemp. gingen 8 mg von β-m-Toluidido-pyridin als farbloses Öl über, das aus Äther-Petroläther in weißen würfeligen Kristallen anschießt und nach mehrmaligem Umlösen und Sublimieren im H. V. den Schmp. 110° besitzt.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 77,78, H 6,18.

Dieses β-m-Toluidido-pyridin wurde in eindeutiger Reaktion aus β-Aminopyridin und 3-Jodtoluol dargestellt, und zwar unter den beim Orthoisomeren angegebenen Bedingungen. Die Verbindung besitzt den Schmp. 110° und ergab im Gemisch mit der bei der $ZnCl_2$-Schmelze des 1-β-Pyridyl-4-methylbenzotriazols entstehenden Verbindung vom Schmp. 110° keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 78,23, H 6,53.

Als 2. Fraktion kamen zwischen 150 und 180° Luftbadtemp. 39 mg eines zähen farblosen Öles, welches aus Alkohol-Äther-Petroläther kristallisiert und nach wiederholtem Umlösen und H. V.-Sublimation eine Substanz vom Schmp. 202° ergibt; es ist dies mit Vorbehalt das 6-Methyl-3-carbolin (XIV).

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,09, H 5,49. Gef. C 79,19, H 5,41.

Bei 200° Luftbadtemp. und darüber sublimierten 9 mg einer 3. Fraktion, welche in Äther fast unlöslich, in Alkohol jedoch mit intensiver blauer Fluoreszenz löslich waren. Durch kombiniertes Umlösen der Substanz aus diesem Lösungsmittel und Sublimieren im Hochvakuum wurde der Schmp. der Verbindung bei 273° u. Z. gefunden; er ließ sich durch weiteres Umlösen nicht mehr erhöhen. Die Menge reichte nur mehr zur Aufnahme eines U. V.-Absorptionsspektrums aus, aus dem wir auf die Konstitution eines 6-Methyl-5-carbolins (XV) schließen.

Die C,H-Bestimmungen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Ein neuer anorganischer Faserkristall.

(Ein Beitrag zu den Gesetzen der Fasertextur.)

Von

L. Ebert und **R. Fiala.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Bei der Untersuchung des Systems Na_2S — Sb_2S_3 — H_2O[1] wurde festgestellt, daß der wohldefinierte, über einen weiten Bereich beständige Bodenkörper $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ zusätzlich bis zu etwa 0,4 Mole Na_2S aufnimmt, wenn die damit im Gleichgewicht befindliche Lösung mehr als 12% Na_2S und mehr als 24% Sb_2S_3 enthält.

Über die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls $Na_{2,8}Sb_4S_{7,4} \cdot aq$ lassen sich noch keine ganz exakten Angaben machen. Einerseits ist der Bodenkörper infolge seiner abnormen Feinheit sehr schwer von der Lösung zu trennen, andererseits wird er durch Wasser und Licht verändert. Somit konnte nur die Restmethode[2] angewendet werden, die aber in diesem Falle — weil der Rest auch bei stärkster Zentrifugierung noch relativ viel Lösung zurückhält — auch nicht sehr genau sein kann. Die angegebene Formel ist also nur ungefähr richtig; sie soll den maximalen Grenzwert der Aufnahmefähigkeit des Bodenkörpers $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ für überschüssiges Na_2S angeben. Der Wassergehalt ist gleichfalls noch unsicher. Die am Tripelpunkt mit dem Na_2S-reichsten Mischkristall und dem wohldefinierten benachbarten Bodenkörper der Bruttoformel $NaSbS_2$ im Gleichgewicht befindliche Lösung hat die Zusammensetzung: 18,4% Na_2S; 31,5% Sb_2S_3. —

Der Mischkristall unterscheidet sich bereits makroskopisch von der reinen Verbindung $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$, und zwar um so stärker, je höher der Na_2S-Gehalt ist. Die reine Verbindung ist *ziegelrot* und seidenglänzend;

[1] Wird in den Mh. Chem. erscheinen.

[2] *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **11**, 81 (1893); **55**, 73 (1906).

je konzentrierter die Lösung und je Na_2S-reicher damit der Mischkristall wird, desto mehr verliert der Bodenkörper zuerst seinen Glanz, wird dann dunkler und schließlich schmutzigbraun.

Noch deutlicher zeigt diesen Übergang die mikroskopische Betrachtung: Reines $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ kristallisiert in Nadeln, die sich meist zu Bündeln aneinanderlagern (Abb. 1). Abb. 2 zeigt an einem Mischkristallpräparat mit mittlerem Na_2S-Gehalt schon das Übergangsstadium zum Faserkristall: Die Nadeln beginnen gekrümmte Aggregationen zu bilden, wobei die Krümmung anscheinend dadurch zustande kommt, daß sich einzelne gerade Glieder unter einem bestimmten Winkel

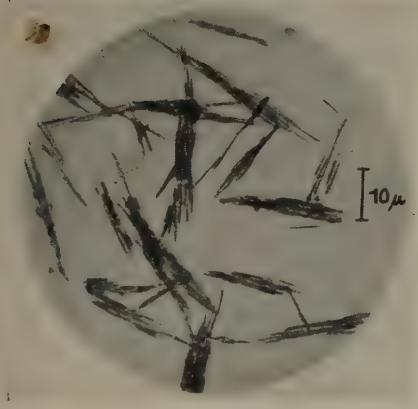


Abb. 1. $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ (800fach).

Abb. 2. Mischkristall von mittlerem Na_2S-Gehalt (600fach).

aneinanderketten. In Abb. 3 ist ein Präparat mit maximalem Na_2S-Gehalt — also der gesättigte Mischkristall — wiedergegeben. Bei 400facher Vergrößerung (Abb. 3a) erscheinen die meisten Kristalle halbkreisförmig, mit fast gleichem Krümmungsradius. 1000fache Vergrößerung mit Immersion (Abb. 3b) läßt jedoch erkennen, daß es außer den in Abb. 3a gut sichtbaren, relativ dicken Kristallfäden auch noch weit dünnere, teilweise noch stärker gekrümmte Kriställchen gibt.

Da offensichtlich die feinere Textur der „gekrümmten Kristalle" im Lichtmikroskop nicht mehr aufgelöst wird, wurden sie mit dem Elektronenmikroskop untersucht[3]. Abb. 3c zeigt, daß die Kristalle aus sehr feinen Fasern aufgebaut sind, deren feinste noch erkennbare einen Durchmesser von zirka 100 Å aufweisen dürften.

[3] Die übermikroskopischen Aufnahmen wurden mit liebenswürdiger Genehmigung von Herrn Prof. *Strebinger* am Institut für analyt. u. anorg. Chemie der Techn. Hochschule Wien von Herrn Dr. *Orth* ausgeführt. Hierfür sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

II. Über den Gitteraufbau dieser Faserkristalle kann ohne Röntgenstrukturanalyse natürlich nichts ausgesagt werden. Immerhin besteht eine höchst bemerkenswerte Analogie zu den Verhältnissen bei den

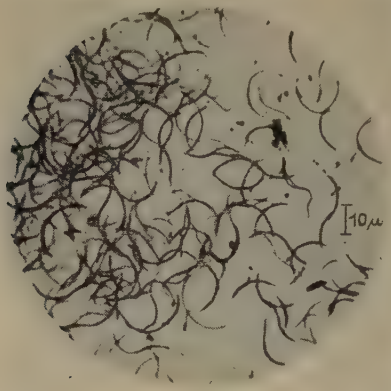


Abb. 3a. Gesättigter Mischkristall (400fach).

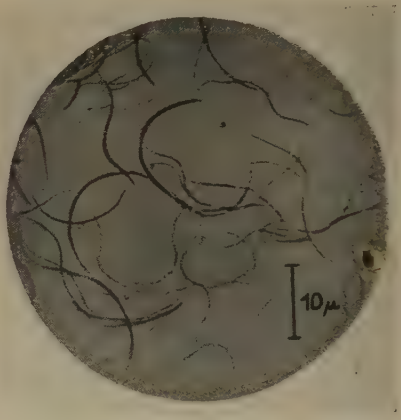


Abb. 3b. Gesättigter Mischkristall (1000fach).

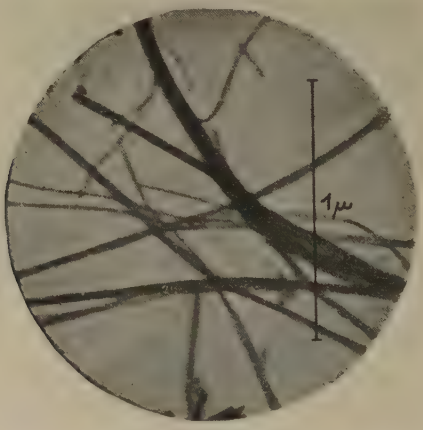


Abb. 3c. Gesättigter Mischkristall (36000fach).

Silikaten, deren Aufbau weitgehend geklärt ist. Diese Analogie läßt sich am deutlichsten mit Hilfe der kürzlich empfohlenen Systematik von Isopolykomplexen[4] erkennen. Abb. 4 (welche der Abb. 3 dieser Arbeit entspricht) stellt die Systeme der Thioantimonite und der Silikate dar. In dem Streifen zwischen der schraffierten Grenze — die für die folgenden maximalen Koordinationszahlen gilt: Sb = 3, Si = 4, S und

[4] *L. Ebert*, Mh. Chem., *Pauli*-Festheft **81**, 61 (1950).

O = 2 — und der Polgeraden *m* liegen alle Anionen, die *nur* als *begrenzte Komplexe* oder als Inselionen vorkommen können, zu denen es also keine Polymeren gibt. Von rechts herkommend sind in beiden Systemen die auf den Geraden *m* liegenden Komplexe die schwefel- und sauerstoff-*reichsten* Anionen, bei denen zuerst bei konstanter Zusammensetzung (und konstanter spezifischer, das heißt auf ein Zentralatom bezogener Ladung) die Existenz von kleinen bis zu beliebig großen Ringsystemen möglich ist. Bekannte Beispiele für solche Systeme sind bei den Silikaten

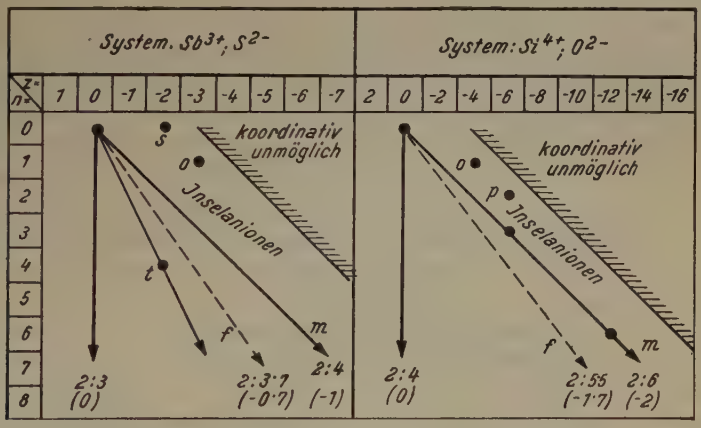
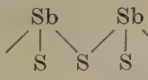
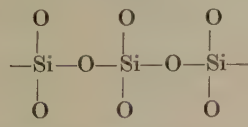


Abb. 4. Vergleich der Faserbildung in den Systemen der *Thioantimonite* (links) und der *Silikate* (rechts). Erläuterung. Es bedeuten: *s* = Sulfid-ion; *o* = Ortho-anion; *p* = Pyro-anion; *m* = Polgerade der Meta-Anionen; *f* = Polgerade der typischen Faserkristalle; *t* = Anion $Sb_4S_7^{-2}$.
Die Zahlen unterhalb der Pfeilspitzen sind die Atomverhältnisse der auf den Polgeraden liegenden Komplexe, die darunter stehenden eingeklammerten Zahlen deren spezifische Ladungen.

die Punkte: $n = 3$; $z = -6$ (Benitoit, Wollastonit) und $n = 6$; $z = -12$ (Beryll). Der Grenzfall $n = \infty$ des unendlich großen einfachen Ringes ist für die beiden Polgeraden *m* jeweils die einfachste überhaupt mögliche, unendlich ausgedehnte Koordinationsform, nämlich die *lineare Kette*, mit den Formeln:

$(SbS_2^-)_\infty$:  im Thioantimonit-System

$(SiO_3^{-2})_\infty$:  im Silikatsystem (Beispiele: Pyroxene, Klinoentstatit, Diopsid, Spodumen).

Es ist wichtig festzuhalten, daß Ionenkristalle mit unendlich ausgedehnten Anionen, welche einfachste lineare Ketten dieser Art bilden, *keine Fasertextur* zeigen. Um z. B. im Silikatsystem echte Fasertextur,

also Asbeste, aufzufinden, muß das Verhältnis Si : O über das der Polgeraden *m* hinaus erhöht werden, und zwar muß man nach links bis zu der Polgeraden *f* gehen, die den für die Asbeste geltenden Wert Si : O = 2 : 5,5 besitzt; diesen Wert darf man offenbar aber auch nicht wesentlich überschreiten. Wie auch in den typischen Faserkristallen die Struktur der unendlich ausgedehnten Anionkomplexe im einzelnen sein mag (z. B. Doppelketten, Sechsringbänder usw.), jedenfalls ist eine *merklich höhere Vernetzung* dieser Anionen nötig als in der einfachen unendlichen Kette des Meta-Ions. Jede Drehung der Polgeraden von rechts nach links bis zur Vertikalen bedeutet ja grundsätzlich ganz allgemein eine Zunahme der Vernetzungsmöglichkeiten. Offenbar besteht aber in bestimmtem Abstand links von *m* eine relativ enge Zone für diejenige Zusammensetzung (und spezifische Ladung) der Komplexionen, welche die Ausbildung einer typischen Fasertextur erlaubt.

Im Thioantimonitsystem kommt man bemerkenswerterweise von links her, nämlich von der Polgeraden des Komplexes *t* ausgehend (dessen Molgröße nicht bekannt ist), *kontinuierlich* durch die Mischkristallbildung von *t* mit Sulfidionen zu der hier für echte Fasertextur maßgebenden Zusammensetzung *f*. Ein Na-Meta-Antimonit, der auf die Gerade *m* gehört, ist auch in diesem System bekannt[1]; er zeigt ebensowenig Fasertextur wie die Meta-Silikate und von ihm gibt es keinen kontinuierlichen Übergang zu der Geraden *f*.

Daß hier eine quantitative Gesetzmäßigkeit vorliegt, wird schließlich durch die Zahlenverhältnisse sehr nahegelegt, die man für die beiden Geradenpaare *m* und *f* in den beiden Systemen abliest. Die relative Verminderung des auf zwei Atome Si bezogenen O-Gehaltes von *m* nach *f* im Silikatsystem ist nämlich praktisch identisch mit der entsprechenden Verminderung des auf zwei Sb bezogenen S-Gehaltes bei den Thioantimoniten. Das Verhältnis im Silikatsystem beträgt 6 : 5,5; das entsprechende Verhältnis im Thioantimonitsystem 4 : 3,7. In beiden Fällen tritt also eine Verminderung dieser Zahl um rund ein Zwölftel ein.

Man wird also in sauerstoff- und schwefelhaltigen Polykomplexen dann *Fasertextur* erwarten können, wenn man *den O- bzw. S-Gehalt gegenüber der einfachen unendlichen Meta-Kette um ein Zwölftel vermindert.*

Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure und ihre tuberkulostatische Wirksamkeit.

Von

K. Benedikt und **H. Eibl.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität und dem Bundesstaatlich Serotherapeutischen Institut in Wien.

(Eingelangt am 9. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde über die Darstellung der PAS (p-Aminosalicylsäure) berichtet[1]. Seither haben wir auch — durch Materialmangel allerdings stark behindert — eine Reihe von Derivaten der PAS dargestellt und ihre bakteriostatische Wirksamkeit in vitro gegenüber Mycobact. tub. untersucht. Die Testung einiger solcher Derivate wurde bereits von *G. P. Joumans* und Mitarbeitern[2], *K. G. Rosdahl*[3] und *C. L. Goadacre* und Mitarbeitern[4] beschrieben. Neuerdings haben *R. Hirt* und Mitarbeiter[5] eine umfassende Arbeit über PAS-Abkömmlinge und Analoga publiziert; aus ihr ist zu entnehmen, daß die Wahrscheinlichkeit von der PAS als Grundsubstanz ausgehend einen Stoff höherer tuberkulostatischer Wirkung — zumindest in vitro — zu erhalten, sehr gering ist. Vor kurzem kam noch eine Arbeit von *D. J. Drain* und Mitarbeitern[6] zu unserer Kenntnis, in der zum Unterschied von den Arbeiten von *Hirt* und den anderen auch experimentelle Daten über die Darstellung einiger PAS-Derivate mitgeteilt wurden.

---

[1] *F. Wessely, K. Benedikt* und *H. Benger*, Mh. Chem. **80**, 197 (1949).

[2] *G. P. Joumans, E. W. Raleigh* und *A. S. Joumans*, J. Bacteriol. **54**, 409 (1947).

[3] *K. G. Rosdahl*, Svensk. kem. Tidskr. **60**, 12 (1948).

[4] *C. L. Goadacre, B. W. Mitchell* und *A. S. Seymour*, Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **21**, 301 (1948).

[5] *R. Hirt* und *H. Hurni*, Helv. chim. Acta **32**, 378 (1949).

[6] *D. J. Drain, D. D. Martin, B. W. Mitchell, D. E. Seymour* und *F. S. Spring*, J. chem. Soc. London **1949**, 1498.

Unsere Untersuchungen waren beim Erscheinen der beiden letztgenannten Arbeiten abgeschlossen. Ein Teil der von uns dargestellten Präparate ist auch in diesen angeführt. Bezüglich der physikalischen Konstanten besteht Übereinstimmung.

Die Ergebnisse der biologischen Auswertung der von uns dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt; es sind die molaren Konzentrationen angegeben, bei denen noch vollkommene bzw. nahezu vollkommene Hemmung (durch + gekennzeichnet) der auf festen Eiernährböden nach *Löwenstein* gezüchteten Tbc-Bakterien eintritt.

Die teilweise im Vergleich zu anderen Autoren abweichenden Resultate können sowohl durch die Verwendung anderer Nährböden und Tuberkelbakterienstämme, als auch durch die verschiedene Meßmethodik bedingt sein. So bestimmten z. B. *R. Hirt* und Mitarbeiter diejenige Konzentration, die eine 50%ige Hemmung gegenüber der normal wachsenden Kontrolle hervorruft. In unseren Versuchen dagegen wurde die molare Menge ermittelt, die eine vollkommene Hemmung des Wachstums bewirkt. Dementsprechend liegen die von uns gefundenen Werte im allgemeinen bei höheren Konzentrationen als die von *R. Hirt* und Mitarbeitern gefundenen.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung der PAS erfolgte auf dem von uns in einer früheren Arbeit[1] beschriebenen einfachen Weg der trockenen Druckcarboxylierung von m-Aminophenol.

PAS-Methylester. Die Veresterung wurde mit Diazomethan durchgeführt. Die erhaltene Verbindung zeigte nach Destillation im Ölvakuum und Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 119° (119 bis 120°)[7]; sie gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

PAS-Äthylester. 1 g PAS-Chlorhydrat wurde mit 35 ml abs. Alkohol und 6 ml konz. Schwefelsäure bis zur klaren Lösung (6 Stdn.) am Rückfluß gekocht und das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol schmolz die Verbindung bei 114 bis 115° (111,5 bis 113°). Ausbeute 0,6 g.

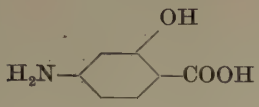
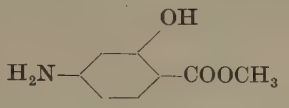
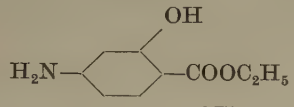
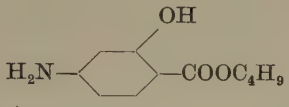
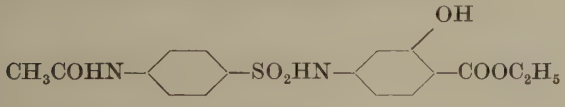
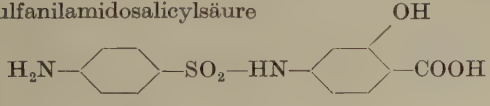
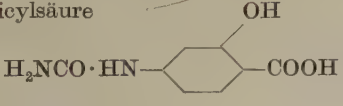
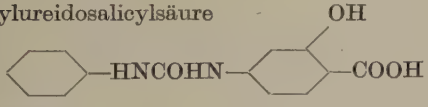
PAS-n-Butylester. 1,0 g PAS wurde mit 25 ml n-Butylalkohol und 2 ml konz. Schwefelsäure 6 Stdn. am Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten mit 10%iger Sodalösung neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen, Verdampfen des Lösungsmittels und Destillieren im Ölvakuum wurden 0,6 g allmählich kristallisierendes Öl erhalten. Die Verbindung zeigte nach Umkristallisieren aus zirka 80%igem Alkohol einen Schmp. von 94 bis 95,5° (92,5 bis 93°). Eisenchloridreaktion weinrot.

PAS-N-Acetat. Feingepulverte PAS wurde mit Essigsäureanhydrid

---

[7] Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten hier und bei den folgenden Präparaten die Angaben von *D. J. Drain* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1949**, 1498.

Tabelle 1.

Verbindung	Eigene Ergebnisse	*C. L. Goadacre*[3] u. Mitarb.	*R. Hirt*[4] u. Mitarb.
PAS 	10^{-4} *	$10^{-5,4}$	$10^{-5,4}$
PAS-Methylester 	10^{-4} +	$10^{-5,7}$	$10^{-3,5}$
PAS-Äthylester 	10^{-4} +	$10^{-5,7}$	10^{-4}
PAS-n-Butylester 	10^{-3}	—	10^{-4}
PAS-N-Acetat	10^{-3} +	$10^{-4,5}$	$10^{-2,6}$
PAS-Diacetat	10^{-3} +	$10^{-4,0}$	—
PAS-N-Oleat	10^{-2}	—	—
4-Acetylsulfanylamido-salicylsäureäthylester 	10^{-3}	—	—
4-Sulfanilamidosalicylsäure 	10^{-2}	—	$10^{-3,2}$
4-Ureidosalicylsäure 	10^{-3}	—	$10^{-3,2}$
4-Phenylureidosalicylsäure 	10^{-2}	—	$10^{-3,8}$
Streptomycin	10^{-4}	—	—

Versuche zur Darstellung der 4-Guanidosalicylsäure hatten bisher keinen Erfolg.

* Bei der nächst kleineren Konzentration noch etwas gehemmt.

in der Kälte digeriert. Die erhaltenen Kristalle zeigten nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol einen Zersp. von 230° (220 bis 232° je nach Schnelligkeit des Erhitzens). Die Verbindung gibt kein Chlorhydrat.

PAS-Diacetat. 2,0 g PAS-Chlorhydrat wurden in 10 ml Essigsäureanhydrid in der Hitze gelöst und nach Stehen über Nacht im Vak. zur Trockene gebracht. Nach Umkristallisieren aus wäßr. Alkohol zeigte die Verbindung einen Schmp. von 193 bis 194° (189 bis 190,5°); sie ist in Bicarbonatlösung leicht löslich, gibt mit Silberionen keine Fällung und mit Eisenchlorid keine Färbung.

PAS-Oleat. 0,22 g PAS und 0,43 g (1 Mol) Ölsäurechlorid — dargestellt aus Ölsäure und Thionylchlorid — wurden in 4 ml Pyridin gelöst und über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde die kristallin ausfallende Verbindung zunächst aus Alkohol und zur weiteren Reinigung aus Benzol-Aceton umgelöst. Es wurden 0,35 Kristalle vom Schmp. 173 bis 175° erhalten. Eisenchloridreaktion weinrot bis rotbraun; Äquivalentgewicht: Gef. 410, ber. 417.

4-Acetylsulfanilamido-salicylsäureäthylester. 0,28 g PAS-Äthylester und 0,39 g (1,1 Mol) Acetylsulfanilsäurechlorid wurden mit 0,7 ml Pyridin versetzt. Unter Selbsterwärmung bildete sich eine fuchsinrote fluoreszierende Lösung. Nach 20 Stdn. Stehen wurde mit 10 ml verd. Salzsäure digeriert und die erhaltenen Kristalle aus zirka 80%igem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,5 g, Schmp. 212 bis 216° *(Kofler)*. Die Verbindung gibt mit Silberionen keine Fällung, mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

4-Sulfanilamidosalicylsäure. 0,28 g vorstehender Verbindung wurden zur Verseifung mit 10%iger Natronlauge 1 Std. am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure bis zur genauen Neutralisation tropfenweise versetzt. Die ausgefällte Verbindung wurde aus wäßr. Alkohol umkristallisiert und schmolz bei 230° u. Zers. (220° Zers.); sie ist in Bicarbonatlösung sowie in Salzsäure glatt löslich, gibt mit Silberionen keine Fällung und mit Eisenchloridlösung eine weinrote Färbung. Eine Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration mit Natronlauge ist nicht möglich. Schwefelgehalt: Gef. 10,45%, ber. 10,42%.

4-Ureidosalicylsäure. Gleiche Mengen von PAS-Chlorhydrat und Kaliumcyanat wurden in wenig Wasser am Wasserbad erwärmt. Es trat Lösung ein und beim Ansäuern mit Salzsäure fiel das Harnstoffderivat als voluminöser Niederschlag aus, der aus heißem Wasser in feinen Sternchen kristallisierte. Die Verbindung schmolz bei 196° u. Zers.; sie ist bicarbonatlöslich und gibt mit Silberionen keine Fällung.

4-Phenylureidosalicylsäure. 1,58 g PAS-Chlorhydrat wurden mit 1 n NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert, 1,19 g (1,2 Mol) Phenylisocyanat zugegeben und geschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und der Geruch nach dem Cyanat war nach wenigen Min. verschwunden. Es wurde von etwas Diphenylharnstoff abfiltriert und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die daraus in feinen Nadeln kristallisierende Säure zeigte einen scharfen Zersp. von 232°. Die Verbindung ist bicarbonatlöslich, gibt mit Silberionen eine in Salpetersäure lösliche Fällung, mit Bariumionen keine Fällung und eine weinrote Eisenchloridreaktion.

Die *bakteriologische Auswertung* erfolgte auf *Löwenstein*-Nährboden.

Dazu wurden die verschiedenen Substanzen zu $6 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-3}$ und $6 \cdot 10^{-2}$ mol. Konzentration in Wasser bzw., wo dies nicht möglich war, in Glycerin gelöst. Je 1 ml dieser Lösung wurde zu 5 ml noch flüssigem Nährboden zugesetzt und dann bei 80° 3 Stdn. sterilisiert. Nach Prüfung auf Sterilität wurden die Röhrchen mit etwa 10^7 Keimen vom Stamm „Heide" beimpft. Nach 24tägiger Inkubation bei 37° erfolgte die endgültige Ablesung.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* danken wir für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Der Kationeneinfluß auf das Schwingungsspektrum komplexer Anionen in wasserfreien kristallisierten Salzen.

Von

O. Theimer.

298. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Einleitung.

Die Eigenschwingungen komplexer Anionen in kristallisierten Salzen werden durch die umgebenden Kationen in regelmäßiger Weise beeinflußt. Diese Tatsache ist schon seit längerer Zeit bekannt und hat mehrfach Anlaß zu experimentellen Untersuchungen[1] und theoretischen Deutungen[2] gegeben. Da die Meßergebnisse verschiedener Autoren nicht genügend genau übereinstimmen, um aus ihnen einen mitunter nur schwachen Kationeneinfluß verläßlich abzuleiten, wurde das Gebiet der Salzspektren im Laufe der letzten Jahre im physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz ausführlich bearbeitet[3]. Dabei konnte ein umfangreiches und einheitliches experimentelles Material gewonnen werden, das in Verbindung mit den Ergebnissen anderer Autoren eine einigermaßen ausreichende Grundlage für die theoretische Deutung der beobachteten Effekte darstellt.

---

[1] *H. Nisi*, Jap. J. Physics **5**, 119 (1929); **6**, 1 (1930); **7**, 1 (1931). — *P. Krishnamurti*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **5**, 1, 183, 633 (1930). — *W. Gerlach*, Ann. Physik **5**, 196 (1930). — *V. N. Thatte* und *A. N. Ganesan*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **8**, 341 (1934). — *Th. G. Kujumzelis*, Z. Physik **109**, 586 (1938). — *R. Heerdt* und *J. Goubeau*, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 309 (1948).

[2] *K. W. F. Kohlrausch*, Vortrag, gehalten auf der Tagung der Molekülspektroskopiker. Konstanz 1947. — *R. Heerdt* und *J. Goubeau*, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 309 (1948). — *K. Schäfer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 98 (1948).

Die Resultate dieser experimentellen Untersuchungen wurden schon in früheren Arbeiten[3] mitgeteilt. Hier seien sie nur mehr kurz zusammengefaßt, soweit es für das Verständnis der kommenden Ausführungen notwendig ist.

Der erste eingehendere Versuch, den beobachteten Kationeneinfluß modellmäßig zu erklären, stammt von *K. W. F. Kohlrausch*[2]. Er begnügt sich im wesentlichen mit einer qualitativen Deutung und läßt einem quantitativen Ausbau der Theorie Raum. Einen weiteren Erklärungsversuch unternahm *Klaus Schäfer*[2]. Er erzielt mit Hilfe eines Ansatzes, dessen Unzulänglichkeit in der vorliegenden Arbeit erwiesen wird, eine geradezu verblüffende numerische Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, die wohl als Zufall gewertet werden muß.

Unter diesen Umständen schien es mir gerechtfertigt, eine neue, möglichst umfassende und quantitative Theorie der Erscheinungen aufzustellen, die über den Rahmen der bisherigen Deutungsversuche hinausgeht. Diese Theorie stützt sich soweit wie möglich auf bewährte klassische Molekül- und Kristallmodelle. Nur dort, wo diese Modelle sichtlich nicht mehr ausreichen, z. B. beim Lockerungseffekt (III, 3), werden sie nach einer bisher nicht gebräuchlichen Methode quantenmechanisch ergänzt.

Die numerische Abschätzung der verschiedenen frequenzverschiebenden Einflüsse ist auf Grund der entwickelten Theorie zwar möglich, aber beim derzeitigen Stand unseres Wissens nicht genau genug durchführbar, um eine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erwarten zu können. Die unvermeidlichen Fehler bei der numerischen Ermittlung der für den Kationeneinfluß maßgebenden Faktoren sind in ihren spektroskopischen Auswirkungen von der gleichen Größenordnung wie die zu erklärenden Effekte selbst. Ich werde mich daher von vornherein damit begnügen zu zeigen, daß die Theorie die beobachteten Erscheinungen sowohl qualitativ als auch größenordnungsmäßig recht gut wiedergibt, ohne den an sich möglichen Versuch zu machen, eine genaue numerische Übereinstimmung zwischen theoretisch abgeleiteten und experimentell bestimmten Werten durch „Hinfrisieren" der mit einer gewissen Unsicherheit behafteten Ausgangsdaten zu erzwingen. Das Ziel dieser Arbeit ist in erster Linie, nicht die genaue Reproduktion der experimentellen Werte auf theoretischem Wege, sondern der Versuch, unter Führung des spektroskopischen Experiments möglichst alle mit den heutigen Modellvorstellungen verträglichen Mechanismen eines Kationeneinflusses auf das Anionenspektrum zu finden und quantitativ zu untersuchen. Die mehr oder weniger gute

[3] *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Mh. Chem. **77**, 180 (1946). — *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 301 (1950). — *R.* und *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 313 (1950).

zahlenmäßige Übereinstimmung mit dem Experiment hat dabei nur insofern Bedeutung, als sie die entwickelten Vorstellungen bestätigt und über den Rang einer bloßen Spekulation hinaushebt.

II. Überblick über die experimentell ermittelten charakteristischen Merkmale des Kationeneinflusses.

1. Am deutlichsten tritt ein regelmäßiger Kationeneinfluß bei solchen kristallisierten Salzen in Erscheinung, die aus edelgasähnlichen Kationen und komplexen Anionen mit Zentralatom gebildet sind (Alkali- und Erdalkalinitrate, -karbonate, -chlorate, -sulfate und -acide). Die Frequenz der totalsymmetrischen Valenzschwingung ω_T der Anionen nimmt in diesen Fällen mit abnehmendem Kationenradius um Beträge bis zu 60 cm^{-1} zu. Die charakteristische Frequenzverschiebung $\Delta\omega_T$ wird von der Frequenz *verdünnter* Salzlösungen aus gemessen, da diese unabhängig vom Kation ist und vielleicht als die Frequenz des freien „gasförmigen" Anions, zumindest aber als vernünftiger Bezugspunkt gewertet werden kann. $\Delta\omega_T$ ist nahezu unabhängig von der Wertigkeit der Anionen und mit wenigen Ausnahmen ($NaNO_3$, Na_2CO_3, $CaCO_3$!) direkt proportional der Wertigkeit der Kationen. Es verschwindet im Mittel bei Kationen mit einem Radius von zirka 1,5 Å.

2. Auch die übrigen, nicht totalsymmetrischen Schwingungen der unter 1 behandelten Salze werden in ähnlicher Weise beeinflußt; das heißt die Frequenzen wachsen im allgemeinen mit abnehmendem Kationenradius um Beträge der gleichen Größenordnung wie bei ω_T. Die entarteten Schwingungen spalten manchmal in ihre Komponenten auf.

3. In vielen Fällen bilden die 18er-Ionen (manchmal auch Al^{+++} und Mg^{++}) eine Ausnahme von der bisher besprochenen Regel, dergestalt, daß die Anionenfrequenzen in Salzen dieser Kationen meistens bedeutend tiefer (oft unter dem Wert verdünnter Lösungen) liegen, als man auf Grund von Ionenradius und Ladung erwarten sollte.

Der Kationeneinfluß auf die *Intensität* des Ramanspektrums von Kristallpulvern wurde schon in einer früheren Arbeit[4] ausführlich behandelt und wird hier nicht mehr zur Diskussion gestellt.

III. Modellmäßige Deutung des Kationeneinflusses.

Der eben beschriebene Kationeneinfluß kann am einfachsten verstanden werden, wenn man die an sich einheitliche Erscheinung formal als das Ergebnis des Zusammenwirkens verschiedener Effekte auffaßt. Als solche kommen vor allem in Frage:

---

[4] *O. Theimer*, Proc. Indian Acad. Sci. **28**, 506 (1948).

1. Winkeldeformation.

Unter dem Einfluß der zwischen Kation und Anion wirkenden elektrostatischen Kräfte kann es zu einer Deformation des Anionengerüstes kommen, die besonders dann, wenn es sich um Winkelveränderungen handelt, die Frequenz der Normalschwingungen unter Umständen ziemlich stark beeinflußt, auch wenn eine Änderung der Federkräfte im Anion nicht damit verbunden ist oder zunächst vernachlässigt wird. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, daß Winkeldeformation für den Kationeneinfluß auf ω_T nur von sehr geringer Bedeutung ist.

2. Kopplungsverstimmung.

Wenn das Anion unter Ausbildung größerer schwingungsfähiger Gebilde an andere Massen gebunden ist, dann resultiert eine Kopplungsverstimmung der Anionenfrequenzen, ebenfalls ohne Änderung der Federkräfte des Anions.

3. Federverstimmung.

Die zwischen Kation und Anion herrschenden Kräfte können Deformationen des Anionengerüstes und der Anionenhülle bewirken, die zu einer unmittelbaren Veränderung der Federkräfte im Anion und damit zu Frequenzänderungen führen, die unabhängig sind von den unter 1 und 2 angegebenen Mechanismen.

1. Winkeldeformation.

Will man den Anteil der Winkeldeformation an dem hier diskutierten Kationeneinfluß untersuchen, dann muß man vor allem zwei Fragen beantworten:

a) Liegen überhaupt Winkeldeformationen vor und wie groß sind sie?

b) Welchen Einfluß hat eine bestimmte Winkeldeformation auf die Frequenzen eines bestimmten Anions?

Frage a läßt sich im Prinzip mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse beantworten. Es ist aber nicht leicht zu erkennen, wie groß die mit dieser Methode im Einzelfall tatsächlich erreichte (nicht im Prinzip erreichbare!) Genauigkeit ist. Da von den Röntgenographen in vielen Fällen kleine Deformationen des Anions im Kristall festgestellt wurden und da auch dann, wenn solche Deformationen nicht ausdrücklich angegeben wurde, eine mehr oder weniger bewußte Vernachlässigung vorliegen kann, werden ich entsprechend der Frage b untersuchen, wie sich eine mögliche Winkeldeformation — es kann sich nur um wenige Grade handeln — auf die Frequenzen auswirkt. Die Wirkung einer solchen Winkeländerung läßt sich in einfachen Fällen mit Hilfe der von den Molekülspektroskopikern oft gebrauchten Frequenzformeln[5] abschätzen. Ich habe den wichtigen Fall des zentralsymmetrischen, ebenen Sternes mit vier Massen (CO_3^{--}, NO_3^-, ClO_3^-) und

[5] *K. W. F. Kohlrausch*, Der *Smekal-Raman*-Effekt. Ergänzungsband. 1931 bis 1937.

den des symmetrischen, linearen Dreimassensystems (N=N=N) durchgerechnet. Die Ergebnisse für ein Sternmodell, das ungefähr die Frequenzen des Nitrations besitzt, sind in Abb. 1 angegeben.

Man erkennt, daß durch eine Variation von α die totalsymmetrische Schwingung ω_T nicht verändert wird. Die Verstimmung der übrigen Schwingungen ist dem Betrag nach groß genug, um die Winkeldeformation mit in den Kreis der möglichen Ursachen aufzunehmen, die für den beobachteten Kationeneinfluß in Frage kommen. Ob die Winkeldeformation im Einzelfall

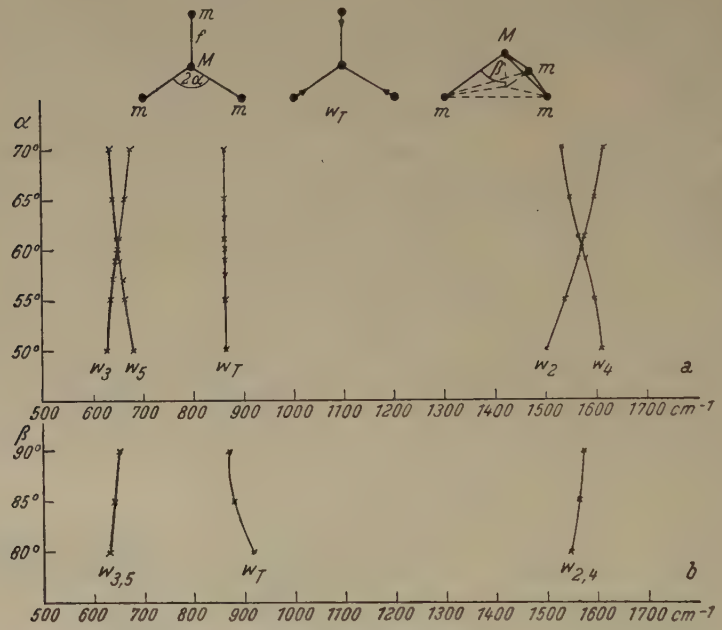


Abb. 1. Die Frequenzen des Sternmodells in Abhängigkeit von a) dem Innenwinkel α, b) dem Pyramidenwinkel β.

tatsächlich wirksam ist, läßt sich prinzipiell dadurch entscheiden, daß dann die entarteten Schwingungen aufspalten müssen, wobei im Gegensatz zur Kopplungs- und Federverstimmung die Frequenz der einen Schwingung zu- und die der anderen abnimmt (siehe Abb. 1a).

Eine geringe Änderung des Winkels β bewirkt eine Erhöhung von ω_T um Beträge, die wesentlich kleiner sind als die im Kristall beobachteten. (Einer Änderung von β um 5° entspricht z. B. ein $\Delta\omega_T$ von 11 cm^{-1}.)

Man sieht daraus, daß der Kationeneinfluß auf die totalsymmetrische Schwingung ω_T des Sternmodells durch Winkeldeformation allein nicht erklärt werden kann. Dies schließt eine Winkeldeformation natürlich nicht aus. Die zu den übrigen Schwingungen gehörenden Linien und Frequenzverschiebungen sind fast immer derart schlecht zu beobachten, daß es sich nicht lohnt zu untersuchen, wie weit die Winkeldeformation an den beobachteten Effekten ursächlich beteiligt ist, obwohl dies im Prinzip möglich wäre.

Das gleiche folgt aus der Modellrechnung für das Acidion und darf aus Symmetriegründen auch vom Sulfation erwartet werden.

Damit ist die Bedeutung der Winkeldeformation für unser Problem klargestellt. Sie spielt als Ursache für den experimentell gut faßbaren und daher vor allem interessierenden Kationeneinfluß auf die totalsymmetrische Schwingung der untersuchten Anionen keine oder höchstens eine sehr geringfügige Rolle.

2. Kopplungsverstimmung.

A. Allgemeine, modellmäßige Behandlung der Kopplungsverstimmung.

Ein System elastisch gebundener Massenpunkte kann man sich immer aus zwei oder mehreren Teilsystemen zusammengesetzt denken, die durch einzelne Massenpunkte des Systems aneinandergekoppelt sind; ist z. B. ein System von zwei durch das O-Atom gekoppelten OH-Gruppen. Zwischen den Eigenfrequenzen $n_{0,i}$ der ursprünglich unabhängigen Teilsysteme und den durch die Kopplung verstimmten Eigenfrequenzen n_i des Gesamtsystems bestehen bestimmte Beziehungen, die sich durch eine von *Mecke*[6] angegebene Näherungsformel darstellen lassen:

$$n_i^2 = n_{0,i}^2\left[1 + \sum_k{}' \frac{\mu_i\,\mu_k\,n_{0,k}^2\cos^2\alpha_{ik}}{m_{ik}^2\,(n_{0,i}^2 - n_{0,k}^2)}\right] \qquad (1)$$

μ_i und μ_k sind die reduzierten Massen, die zu der i-ten und k-ten Normalschwingung der unabhängigen Teilsysteme gehören. m_{ik} ist die Masse, durch die jene beiden Teilsysteme aneinander gekoppelt sind, α_{ik} ist der Winkel zwischen den beiden Schwingungsrichtungen der Masse m_{ik} bei der i-ten bzw. k-ten Normalschwingung der entsprechenden Teilsysteme.

Der Summenausdruck in der eckigen Klammer stellt jene Kopplungsverstimmung quantitativ dar, die zur Aufklärung des Kationeneinflusses näher untersucht werden soll. Dies ist folgendermaßen zu verstehen:

Die Eigenschwingungen eines Kristalls, die in optischen Effekten 1. Ordnung aktiv sein können, lassen sich bekanntlich formal als die Eigenschwingungen eines endlichen Moleküls auffassen, das den gleichen Bau hat wie die Elementarzelle des betreffenden Kristalls (die Rotationen dieses „Hilfsmoleküls" führen zu Kippschwingungen der ganzen Elementarzellen gegeneinander). Enthält die Elementarzelle unter anderem eine in sich abgeschlossene Atomgruppe, z. B. ein komplexes Anion, dann ist es naheliegend, die Zelle aus mehreren Teilsystemen aufzubauen, von denen eines das komplexe Anion ist. Als restliche Teilsysteme wählt man bei Salzen zweckmäßigerweise zweiatomige Gruppen, bestehend aus je einem Kation und einem benachbarten Anionsauerstoff, die durch dieses Sauerstoffatom an das Anion gekoppelt sind. Gelingt es nun

---

[6] *R. Mecke*, Z. Physik **104**, 291 (1937).

auf irgendeine Weise die Eigenfrequenz dieser zweiatomigen Gruppen abzuschätzen, dann kann bei bekannter Kristallstruktur, das heißt bei bekannten α_{ik} die Änderung der Anionenfrequenzen im Kristall mit *Meckes* Formel näherungsweise ermittelt werden.

Grundsätzlich ist es möglich, die Eigenschaften der zweiatomigen Teilsysteme aus den Frequenzen der Gitterschwingungen des betreffenden Salzes experimentell zu bestimmen. Ich werde diesen Weg auch bei einem konkreten Beispiel einschlagen, um halbwegs verläßliche numerische Ergebnisse zu erhalten.

Vorerst werde ich jedoch versuchen, die fraglichen Eigenschaften an Hand des Modells der Abb. 2 abzuleiten, da dies ein besseres Verständnis der dynamischen Verhältnisse im Salzkristall ermöglicht.

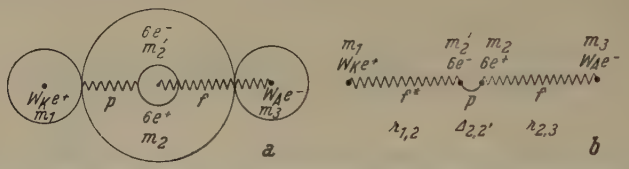


Abb. 2. a) Einfachstes Modell der Elementarzelle eines Salzes mit komplexem Anion. b) Schematische Anordnung der Massen- und Ladungsschwerpunkte sowie der Federkräfte im Modell a).

Das Modell besteht aus drei Atomen bzw. Ionen (z. B. Me^+, O und N). Zwei davon (O und N) sind durch kovalente Elektronenbindung aneinander gebunden, die in dynamischer Hinsicht bekanntlich wie eine elastische Feder f behandelt werden darf. N (m_3) habe die Ladung $w_A\, e$ (w_A ist die Wertigkeit des Anions, e = elektrisches Elementarquantum). Der Sauerstoff (m_2) bestehe aus einem sechsfach positiv geladenen Atomrumpf und einer sechsfach negativ geladenen, polarisierbaren Elektronenhülle der Masse $m_2' = 0$, die im Zentrum der Sauerstoffhülle lokalisiert gedacht werden kann (Abb. 2b). Die Polarisierbarkeit des O-Atoms wird in unserem Modell dadurch realisiert, daß Hülle und Atomrumpf durch eine elastische Feder p aneinander gebunden sind. Das entspricht genau jenem Atommodell, das auch in vielen anderen Fällen, z. B. bei der Dispersionstheorie, mit großem Erfolg angewendet wurde.

An diese homöopolar gebundene Gruppe (O—N) ist Me^+ (m_1) mit der Ladung $W_K\, e$ (W_K = Wertigkeit des Kations) so angelagert, daß die elektrostatische Anziehung zwischen Me^+ und N^- im Gleichgewicht steht mit der Abstoßungskraft zwischen den Elektronenhüllen von Me^+ und der Gruppe (O—N).

Man erkennt ohne weiteres, daß man aus den Teilsystemen m_2—m_3 und m_1—m_2 leicht die Elementarzellen aller hier diskutierten Salze zusammensetzen kann, wenn man den Winkel zwischen den Achsen der Teilsysteme entsprechend wählt (also nicht nur 180° wie in Abb. 2) und den Massen die richtigen Namen gibt (m_1 steht für sämtliche Alkali- und Erdalkaliionen, m_2 für O und N, m_3 für N, C, Cl, S). Erst nach der Zusammensetzung zu einer Elementarzelle wird auch die Wahl der Ladung von m_2 und m_3 verständlich, die sichtlich nicht mit der Ladungsverteilung in einem komplexen

Anion, z. B. NO_3^- übereinstimmt, in dem der Stickstoff positiven und die O-Atome negativen Ladungsüberschuß zeigen. Um die Wechselwirkung zwischen einem Kation und Anion zu beschreiben, dürfte es jedoch trotz fehlender Kugelsymmetrie die beste *Näherung* sein, die gesamte Anionenladung im Zentralatom (hier N) konzentriert zu denken. Diese Näherungsannahme ist zweifellos einer der schwächsten Punkte des Modells. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kation und komplexem Anion gehört eben zu jenen in der Einleitung erwähnten Faktoren, deren ungenaue Kenntnis eine genaue numerische Auswertung der Modellvorstellungen verhindert. Im komplexen Anion braucht auch die Polarisierbarkeit des Zentralatoms nicht berücksichtigt zu werden, da sich das Feld der umgebenden Kationen an der Stelle des Zentralatoms aus Symmetriegründen meist vollständig, immer aber nahezu vollkommen aufhebt. Aus diesem Grunde wurde in dem einfachen Dreimassenmodell der Abb. 2, das ich der folgenden Rechnung zugrunde legen will, nur m_2 polarisierbar gewählt.

Zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen dieses Modells führe ich als Bezeichnungen ein: Die Verrückungen x_i der einzelnen Massenpunkte aus der Gleichgewichtslage, die Atomabstände r_{ik}, die Verschiebung $\Delta_{2,2'}$ des negativen gegen den positiven Ladungsschwerpunkt von m_2 und die Verkürzung $\Delta_{2,3}$ der Feder f, die dadurch entsteht, daß m_2 wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen m_1 und m_3 unter Zusammendrückung von f an m_3 gepreßt wird.

Das Potential dieses Dreimassenmodells setzt sich zusammen aus dem Potential der Feder f, dem Abstoßungspotential zwischen m_1 und m_2 und dem elektrostatischen Potential zwischen den geladenen Massenpunkten. Setzt man für das Abstoßungspotential in bekannter Weise den Ausdruck $\delta/r_{1,2}^{\alpha}$, dann wird (siehe Abb. 2b):

$$U = (x_3 - x_2 - \Delta_{2,3})^2 \frac{f}{2} + \frac{\delta}{(r_{1,2} + x_2' - x_1)^{\alpha}} + \frac{6\,e^2\,W_K}{r_{1,2} + x_2 - x_1} - \frac{6\,e^2\,W_K}{r_{1,2} + x_2' - x_1} - \frac{e^2\,W_K\,W_A}{r_{1,3} + x_3 - x_1} + (x_2 - x_2' + \Delta_{2,2'})^2 \frac{p}{2}. \qquad (2)$$

Im Ansatz (2) für das Potential ist nur die polarisierende Wirkung des Kations auf das O-Atom berücksichtigt, obwohl in unserem schematisierten Modell auch N^- (m_3) polarisierend wirken sollte. Die Ladung von m_3 ist aber, wie schon gesagt, nur ein Kunstgriff, um die Wirkung des Anions nach außen darzustellen. Die Wechselwirkung zwischen O und N geht mit der Federkraft f als Anfangsbedingung in unsere Rechnung ein. Gesucht sind dagegen nur die Veränderungen, die durch Anlagerung des Kations entstehen.

Die partiellen Ableitungen $\partial U/\partial x_i$ lassen sich leicht in die bequeme, unten angegebene Form bringen, wenn man von der Näherung $1\Big/\left(1 + \frac{x_i - x_k}{r_{ik}}\right) = 1 - \frac{x_i - x_k}{r_{ik}}$ Gebrauch macht.

Man erhält dann:

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = \frac{\alpha\,\delta}{r_{1,2}^{\alpha+1}}\left[1 - \frac{(\alpha+1)(x_2' - x_1)}{r_{1,2}}\right] + \frac{6\,e^2\,W_K}{r_{1,2}^2}\left[1 - \frac{2\,(x_2 - x_1)}{r_{1,2}}\right] - \frac{6\,e^2\,W_K}{r_{1,2}^2}\left[1 - \frac{2\,(x_2' - x_1)}{r_{1,2}}\right] - \frac{e^2 W_K\,W_A}{r_{1,3}^2}\left[1 - \frac{2\,(x_3 - x_1)}{r_{1,2}}\right].$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_2'} = -\frac{\alpha\,\delta}{r_{1,2}^{\alpha+1}}\left[1-\frac{(\alpha+1)(x_2'-x_1)}{r_{1,2}}\right]+$$
$$+\frac{6\,e^2\,W_K}{r_{1,2}^2}\left[1-\frac{2\,(x_2'-x_1)}{r_{1,2}}\right]-(x_2-x_2')\,p-\Delta_{2,2'}\,p,$$
$$\frac{\partial U}{\partial x_2} = -(x_3-x_2)\,f-\frac{6\,e^2\,W_K}{r_{1,2}^2}\left[1-\frac{2\,(x_2-x_1)}{r_{1,2}}\right]+$$
$$+(x_2-x_2')\,p+\Delta_{2,2'}\,p+\Delta_{2,3}\,f, \qquad (3)$$
$$\frac{\partial U}{\partial x_3} = (x_3-x_2)\,f+\frac{e^2\,W_K\,W_A}{r_{1,3}^2}\left[1-\frac{2\,(x_3-x_1)}{r_{1,3}}\right]-\Delta_{2,3}\,f.$$

Mit

$$\frac{\alpha\,\delta}{r_{1,2}^{\alpha+1}}=A;\ \frac{(\alpha+1)\,\alpha\,\delta}{r_{1,2}^{\alpha+2}}=B;\ \frac{2\,e^2\,W_K\,W_A}{r_{1,3}^2}=C;\ \frac{12\,e^2\,W_K}{r_{1,3}^3}=D;$$
$$\frac{e^2\,W_K\,W_A}{r_{1,3}^2}=E;\ \frac{6\,e^2\,W_K}{r_{1,2}^2}=F;\ \Delta_{2,3}\,f=G;\ \Delta_{2,2'}\,p=H$$

und dem Lösungsansatz $x_i = x_{0,i}\cos\omega\,t$ lauten die Bewegungsgleichungen:

$$-m_1\,x_{0,1}\,\omega^2 = B\,(x_{0,2}'-x_{0,1})+D\,(x_{0,2}-x_{0,2}')-C\,(x_{0,3}-x_{0,1})-$$
$$-A+E,$$
$$-m_2'\,x_{0,2}'\,\omega^2 = 0 = -B\,(x_{0,2}'-x_{0,1})+D\,(x_{0,2}'-x_{0,1})+$$
$$+p\,(x_{0,2}-x_{0,2}')+A-F+H, \qquad (4)$$
$$-m_2\,x_{0,2}\,\omega^2 = f\,(x_{0,3}-x_{0,2})-D\,(x_{0,2}-x_{0,1})-p\,(x_{0,2}-x_{0,2}')+$$
$$+F-H,$$
$$-m_3\,x_{0,3}\,\omega^2 = -f\,(x_{0,3}-x_{0,2})+C\,(x_{0,3}-x_{0,1})-E+G.$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung: $x_i = 0$, $\partial U/\partial x_i = 0$ folgt:

$$A-E=0,\quad A+H-F=0,\quad F-H=0,\quad E-G=0. \qquad (5)$$

Damit wird aus (4) nach Elimination von $x_{0,2}'$ und Einführung der Relativkoordinate $(x_{0,2}-x_{0,1})$ sowie der Federkraft

$$f^* \equiv \frac{B\,p+B\,D-D^2}{D-B+p}. \qquad (6)$$

$$-m_1\,x_{0,1}\,\omega^2 = f^*\,(x_{0,2}-x_{0,1})-C\,(x_{0,3}-x_{0,1}),$$
$$-m_2\,x_{0,2}\,\omega^2 = -f^*\,(x_{0,2}-x_{0,1})+f\,(x_{0,3}-x_{0,2}), \qquad (7)$$
$$-m_3\,x_{0,3}\,\omega^2 = -f\,(x_{0,3}-x_{0,2})+C\,(x_{0,3}-x_{0,1}).$$

Das sind die Bewegungsgleichungen eines linearen Dreimassensystems mit den Federkräften f und f^* und der „Kantenkraft" C, deren weitere Lösung bekannt und im Rahmen dieser Arbeit uninteressant ist.

Das vorderhand wichtigste Ergebnis der Rechnung ist die Feststellung, daß man dem Teilsystem m_1—m_2 eine Federkraft f^* zuordnen kann, deren Größe sich mit Hilfe von (6) numerisch abschätzen läßt und so die modellmäßige Bestimmung der Kopplungsverstimmung nach Formel (1) gestattet.

B. Numerische Abschätzung von f und dem durch f* bedingten Kationeneinfluß.*

a) Bestimmung von f nach Formel (6).*

f^* ist nach (6) eine Funktion von B, p und D, die einzeln numerisch bestimmt werden müssen. Ich wähle dazu im Modell (Abb. 2) für die Atomabstände $r_{1,2}$ und $r_{2,3}$ jene Werte, die im Natriumnitrat (Kaliumnitrat) auftreten. Also für $r_{1,2} = 2{,}47$ Å (2,82 Å), für $r_{2,3} = 1{,}22$ Å und für $r_{1,3} = r_{1,2} + r_{2,3} = 3{,}69$ Å (4,04 Å).

α) Bestimmung von B.

$$B = \frac{(\alpha + 1)\,\alpha\,\delta}{r_{1,2}^{\alpha+2}}.$$

Setzt man wie üblich $\alpha = 8$, dann ist δ die einzige noch unbekannte Größe. Sie kann aus der Gleichgewichtsbedingung (5) $A - E = 0$ bestimmt werden:

$$\frac{\alpha\,\delta}{r_{1,2}^{\alpha+1}} = \frac{e^2\,W_K\,W_A}{r_{1,3}^2} \quad \rightarrow \quad \delta = \frac{e^2\,W_K\,W_A\,r_{1,2}^{\alpha+1}}{\alpha\,r_{1,3}^2},$$

$$B = \frac{(\alpha+1)\,e^2\,W_K\,W_A}{r_{1,2}\,r_{1,3}^2} = 0{,}62 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm } (0{,}45 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}).$$

Dies ist ein bei vorgegebenem α unterer Grenzwert, da im Kristall E wegen der großen Reichweite der elektrostatischen Kräfte mit einem *Madelung*schen Faktor multipliziert werden muß, dessen Größe bei Salzen komplexer Anionen schwer abzuschätzen ist (er liegt ungefähr zwischen 1 und 2).

β) Bestimmung von p.

Entsprechend dem Modell des elastisch gebundenen Elektrons bestimmt man p aus der Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ nach der Formel: $p = q^2/\bar{\alpha}$; q = Ladung des Atomrumpfes bzw. der Hülle. Die Polarisierbarkeit des Sauerstoffes im Anion ist nicht genau bekannt, doch kann man sie nach einer bekannten Faustregel ungefähr gleich der 3. Potenz des Radius setzen, der wiederum nur näherungsweise 1,5 Å beträgt. p läßt sich also nur sehr ungenau bestimmen, doch macht das nicht viel aus, da es in Formel (6) im Zähler und im Nenner vorkommt und das Endergebnis für f^* nicht stark beeinflußt wird, wenn p einen großen Wert annimmt. Dies erkennt man am besten für $p = \infty$ (starres Atom); f^* wird dann identisch B.

Mit $q = 6\,e$ wird

$$p = \frac{36\,e^2}{(1{,}5)^3 \cdot 10^{-24}} = 24{,}4 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}.$$

p ist wesentlich größer als alle übrigen Federkräfte, das heißt das O-Atom ist praktisch starr.

γ) Bestimmung von D.

$$D = \frac{12\,e^2\,W_K}{r_{1,2}^3} = 1{,}81 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm } (1{,}22 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}).$$

Mit den eben berechneten Werten für B, p und D wird $f^* \simeq 0{,}50 \cdot 10^5$ dyn/cm für $NaNO_3$ und $0{,}40 \cdot 10^5$ dyn/cm für KNO_3.

Wegen des großen Wertes von p hat f^* nahezu den gleichen Wert wie B. Das bedeutet, daß f^* praktisch nur vom Abstoßungspotential abhängt. Dieser von *K. Schäfer*[2] ohne weiteres vorausgesetzte Sachverhalt ist nicht selbstverständlich und kann nur aus der numerischen Rechnung abgelesen werden.

b) Bestimmung von f^* aus den Frequenzen der Gitterschwingungen des Natriumnitrats.

Die Elementarzelle des Natriumnitrates ist in Abb. 3a zu sehen. Ich habe, abweichend von den üblichen Darstellungen, auch drei außerhalb der Elementarzelle liegende Na-Atome mitgezeichnet, deren Lage im Raum durch die strichlierten Linien parallel zu den Zellenkanten kenntlich gemacht

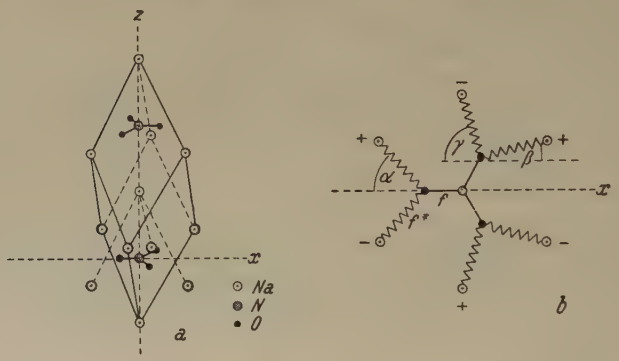


Abb. 3. a) Die Elementarzelle des $NaNO_3$. b) Die 6 nächsten Nachbarn des Nitrations.

ist. Sie bilden zusammen mit den drei stark gezeichneten Na-Atomen der Zelle die nächsten Nachbarn eines Nitrations. Die Verhältnisse können in Abb. 3b besonders leicht überblickt werden, in der die nächsten Nachbarn auf die Ebene des Nitrations projiziert sind ($\pm$ gibt die Lage 1,4 Å über bzw. unter der Ebene des Nitrations an)[7].

Mit den Atomabständen N—O = 1,22 Å, N—Na = 3,26 Å und O—Na = 2,47 Å werden die Winkel α, β und γ zwischen O—Na und x-Achse: $\alpha = 58°$, $\beta = 39°$, $\gamma = 76°$.

Die stärkste Gitterlinie des $NaNO_3$ liegt bei $\omega = 189\,cm^{-1}$. Sie gehört zu einer entarteten Schwingung. Eine ihrer möglichen Schwingungsformen ist eine Oszillation des starr gedachten Nitrations in der x-Richtung, die mit einer schwachen Kippschwingung um die x-Achse verbunden ist[8, 9, 10].

[7] Die in Abb. 3 angegebene Struktur entspricht dem Minimum potentieller Energie. Tatsächlich führt das Nitration bei Zimmertemperatur eine gehemmte Rotation um die z-Achse aus. Ich vernachlässige jedoch die dadurch bedingte Komplikation, da es sich ohnedies nur um eine Schätzung von f^* handelt.

[8] *Jean-Paul Mathieu*, Spektres de Vibration et Symétrie des Molecules et Cristaux.

[9] *C. J. Brester*, Kristallsymmetrie und Reststrahlen.

[10] *A. Kastler*, Proc. Indian Acad. Sci., Raman Jubilee Volume 349 (1948).

Die Na-Atome bleiben in Ruhe. Ich vernachlässige die Kippschwingung um die x-Achse und erhalte auf diese Art einen oberen Grenzwert für f^*.

Die Frequenzformel für die vereinfachte Bewegung in der x-Richtung läßt sich leicht aufstellen, wenn man so wie in Abb. 3b angedeutet annimmt, daß die Na- und die O-Atome durch eine elastische *Zentralkraft* mit der früher eingeführten Federkonstanten f^* aneinandergebunden sind. Die Frequenzgleichung lautet dann:

$$\omega^2 = \frac{2 f^* (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma)}{m} \quad (m = \text{Masse des Nitrations}).$$

Daraus errechnet sich für $NaNO_3$ der obere Grenzwert von f^* zu ungefähr $0{,}6 \cdot 10^5$ dyn/cm in guter Übereinstimmung mit dem modellmäßig abgeleiteten Wert.

c) Ermittlung der Kopplungsverstimmung mit Hilfe des berechneten Wertes für f^*.

In diesem Abschnitt soll überprüft werden, ob die Kopplungsverstimmung ausreicht, um den beobachteten Kationeneinfluß zu erklären. Die Prüfung kann man auf die Weise durchführen, daß man z. B. den Frequenzunterschied der totalsymmetrischen Valenzschwingungen von $NaNO_3$ und KNO_3 nach Formel (1) so berechnet, als wäre er nur durch die verschieden starke Kopplungsverstimmung bedingt, und dann den theoretischen mit dem beobachteten Wert vergleicht.

Ich führe die Rechnung so durch, als ob KNO_3 und $NaNO_3$ die gleiche Kristallstruktur hätten, das heißt so, als ob durch die verschiedenen Kationenradien nur f^*, nicht aber die $\varkappa_{ik}$ verändert würden. Diese bequeme Näherung ist deshalb erlaubt, weil die sechs nächsten Nachbarn in beiden Fällen so ähnlich um das Nitration gelagert sind, daß die Frequenzen des Anions durch die Strukturverschiedenheit praktisch nicht beeinflußt werden. Diese Behauptung stützt sich auf die nahezu gleichen Anionenfrequenzen von Calcit und Aragonit, die mit den hier behandelten Nitraten isomorph sind.

Bei der totalsymmetrischen Valenzschwingung des Natriumnitrats müssen die N- und Na-Atome aus Symmetriegründen in Ruhe bleiben[9] und treten daher in den reduzierten Massen nicht auf. Formel (1) nimmt dann eine ganz einfache Gestalt an:

$$n^2 = n_0^2 \left(1 + \frac{2 f^* \cos^2 \alpha}{m n_0^2}\right) \quad (m = \text{Masse des Sauerstoffes}).$$

Daraus folgt

$$n - n_0 = \Delta n \simeq \frac{f^* \cos^2 \alpha}{m n_0} \tag{8}$$

bzw.

$$\omega - \omega_0 \equiv \Delta\omega \simeq \frac{f^* \cos^2 \alpha \cdot 10^2}{m \omega_0 \cdot 5{,}863}. \tag{8a}$$

In (8a) ist ω in cm^{-1} und für m das Atomgewicht einzusetzen. Setzt man in (8a) für f^*:

$$f^*_{Na} \simeq 0{,}6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}, \qquad f^*_K \simeq 0{,}3 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm},$$

dann entspricht dies dem größten Unterschied zwischen KNO_3 und $NaNO_3$, den man vernünftigerweise erwarten kann.

Mit dem experimentellen Wert $\omega_K = 1050\ cm^{-1}$ wird:

$$\omega_0 = \omega_K - \Delta\omega_K \simeq 1041\ cm^{-1},$$

$$\omega_{Na} = \omega_0 + \Delta\omega_{Na} \simeq 1059\ cm^{-1},$$

$$\omega_{Na} - \omega_K \simeq 9\ cm^{-1}.$$

Der berechnete Frequenzunterschied von $9\ cm^{-1}$ ist bedeutend kleiner als der beobachtete von $19\ cm^{-1}$ und weist darauf hin, daß zumindest in unserem Modell die Kopplungsverstimmung allein nicht ausreicht, um den Kationeneinfluß zu erklären.

Bei 2,2-wertigen Salzen, z. B. Erdalkalicarbonaten, ist f^* modellmäßig ungefähr viermal so groß wie bei 1,1-wertigen (siehe S. 433 und 434). Aus den Gitterschwingungen folgt dagegen, daß f^* bei Calcit nur 1,8mal größer ist als beim isomorphen $NaNO_3$. Man sieht schon daran, daß in Wirklichkeit nicht alles so einfach ist wie im Modell, und wenn man auch bei den 2,2-wertigen Salzen den Kationeneinfluß durch Kopplungsverstimmung allein ungefähr richtig beschreiben kann (mit den aus den Gitterschwingungen berechneten Werten werden die Frequenzdifferenzen noch immer zu klein), darf man doch nicht glauben, daß diese Erklärung ausreicht.

Dies wäre eine unerlaubte Verallgemeinerung. Sie wird meines Erachtens von *Klaus Schäfer* gemacht, der den Kationeneinfluß auf Alkalisulfate mit großem numerischen Erfolg nur aus dem Abstoßungspotential zwischen Kation und komplexem Anion ableitet und damit das Problem des Kationeneinflusses für gelöst hält. Abgesehen davon enthält seine Arbeit auch eine Unkorrektheit. Das Abstoßungspotential wird einfach aus Daten von Metalloxyden entnommen, obwohl es, wie schon früher betont, sehr zweifelhaft ist, ob sich ein komplexes Anion bezüglich des Abstoßungspotentials einem Kation gegenüber so verhält wie das zweiwertige Sauerstoffion eines Oxyds.

3. Federverstimmung.

A. Anharmonizitätseffekt[11].

Wie schon früher (S. 431) erwähnt, wird die „Feder" f zwischen dem O- und N-Atom infolge der elektrostatischen Anziehung ungleicher Ionen zusammengedrückt. Die Federverkürzung $\Delta_{2,3}$ läßt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (5) $E = G$ berechnen. Man findet ohne Berücksichtigung des *Madelung*schen Faktors als unteren Grenzwert für Natriumnitrat (Kaliumnitrat)

$$\Delta_{2,3} = \frac{2\,e^2\,W_K\,W_A\cos\alpha}{r_{1,3}^{\,2}\,f} \simeq 0{,}019\ \text{Å} \quad (0{,}014\ \text{Å})$$

$$\text{mit } f = 10 \cdot 10^5\ \text{dyn/cm}.$$

[11] Eine ähnliche Modellvorstellung wurde von *Kohlrausch* unter dem Kennwort Kontrapolarisation zur Erklärung des Kationeneinflusses herangezogen.

Nimmt man an, daß die Feder f streng harmonisch ist, dann spielt obige Zusammendrückung gar keine Rolle, da in diesem Fall die elastischen Eigenschaften der Feder in jedem Dehnungszustand gleich sind. Ist aber die Feder nicht ideal elastisch, dann wird die Zusammendrückung eine Vergrößerung der Federkonstante f bewirken, die sich erfahrungsgemäß mit Hilfe der *Morse*schen Potentialfunktion berechnen läßt.

Diese Funktion lautet:

$$U = D\,[e^{-2a(r-r_0)} - 2\,e^{-a(r-r_0)}]$$

D = Dissoziationsenergie, r_0 = Länge der noch nicht zusammengedrückten Feder.

Daraus ergibt sich

$$f \equiv \frac{d^2U}{dr^2} = 2\,D\,a^2\,e^{-a(r-r_0)}\,[2\,e^{-a(r-r_0)} - 1],$$

$$\Delta' f \equiv f_r - f_0 = f_0\,[e^{a\,\Delta_{2,3}}\,(2\,e^{a\,\Delta_{2,3}} - 1) - 1].$$

Der Exponent hat positives Vorzeichen, da es sich um eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes handelt.

Die Konstante a nimmt bei allen untersuchten Bindungen Werte zwischen $1 \cdot 10^8\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $3 \cdot 10^8\,\mathrm{cm^{-1}}$ an[12]. Als unteren Grenzwert für $\Delta' f$ erhält man mit $\Delta_{2,3} = 0{,}019$ Å (0,014 Å) und $a = 1 \cdot 10^8\,\mathrm{cm^{-1}}$: $\Delta' f \simeq 0{,}6 \cdot 10^5$ dyn/cm ($0{,}4 \cdot 10^5$ dyn/cm). Als oberen Grenzwert mit $\Delta_{2,3} = 0{,}04$ Å (0,03 Å) und $a = 3 \cdot 10^8\,\mathrm{cm^{-1}}$: $\Delta' f = 4{,}2 \cdot 10^5$ dyn/cm ($3 \cdot 10^5$ dyn/cm).

Aus $\Delta' f$ läßt sich ω_T wie folgt berechnen: ω_T des Nitrations gehorcht der Frequenzformel

$$\omega_T = \sqrt{f/m} \quad (m = \text{Masse des O-Atoms}).$$

Daraus ergibt sich durch Differenzieren

$$\Delta\omega_T = \frac{\omega_T}{2} \cdot \frac{\Delta' f}{f}.$$

Mit $\omega_T = 1050\,\mathrm{cm^{-1}}$ und obigen Werten für $\Delta' f$ erhält man als unteren Grenzwert für den Frequenzunterschied $\Delta\omega_T$ zwischen KNO_3 und $NaNO_3$ 10 $\mathrm{cm^{-1}}$ und als oberen Grenzwert 60 $\mathrm{cm^{-1}}$. Ein mittlerer Wert für die Federverstimmung zusammen mit der Kopplungsverstimmung reproduziert also den experimentellen Wert von 19 $\mathrm{cm^{-1}}$ am besten.

Für 2,2-wertige Salze liefert schon der untere Grenzwert der Federverstimmung zusammen mit der Kopplungsverstimmung zu hohe Werte für $\Delta\omega_T$. Dies führt in Verbindung mit anderen Argumenten zu der Annahme, daß das Kationenfeld auch einen die (N—O)-Bindung lockernden Effekt ausübt.

B. Der Lockerungseffekt.

Für die Wirksamkeit eines solchen Effektes sprechen mehrere Tatsachen.

---

[12] *H. Hellmann*, Einführung in die Quantenchemie.

a) Bei den unter II, 3 beschriebenen Fällen und in Lösungen sind die Frequenzen meist tiefer, als man auf Grund von Ionenradius und Ladung erwarten sollte. Oft liegen die Frequenzen sogar tiefer als in *verdünnten* Lösungen, so daß man unmittelbar, ohne Berücksichtigung irgendwelcher, vielleicht unbegründeter Erwartungen von einem frequenzerniedrigenden Kationeneinfluß sprechen kann. Da sich aber die gleichen Kationen einmal frequenzerhöhend und das andere Mal umgekehrt verhalten, ist es naheliegend, den Kationeneinfluß immer als das Resultat des Zusammenwirkens zweier entgegengesetzter Effekte aufzufassen, von denen jeweils einer mehr oder weniger stark überwiegt.

b) Entsprechend den Modellbetrachtungen der vorhergenden Kapitel müßte auch noch bei Kaliumsalzen eine Frequenzerhöhung gegenüber der Frequenz ω_0 des freien „gasförmigen" Anions zu beobachten sein, die ungefähr 2mal so groß sein sollte wie der Frequenzunterschied zwischen K- und Na-Salzen. Tatsächlich ist dagegen die Frequenz der Kaliumsalze fast immer der Frequenz in verdünnten Lösungen sehr ähnlich. Dieser Umstand ist wiederum am einfachsten durch das Zusammenspiel zweier entgegengesetzt wirkender frequenzverschiebender Effekte zu erklären, wenn man nicht die Annahme machen will, daß Wassermoleküle in der Umgebung des Anions genau so stark frequenzerhöhend wirken wie Kaliumionen.

c) Die frequenzerhöhende Wirkung ist bei mehrwertigen Ionen kleiner als erwartet und in einigen Fällen sogar unabhängig von der Wertigkeit der Ionen ($NaNO_3$, $CaCO_3$), obwohl sie nach der modellmäßigen Theorie dem Produkt der Wertigkeiten von Anion und Kation ungefähr proportional sein sollte. Dieser Sachverhalt kann unter der Annahme eines die Bindung lockernden Effektes erklärt werden, der mit wachsender Feldstärke zwischen Kation und Anion zunimmt.

Die drei eben angeführten Tatsachen legen es nahe anzunehmen, daß sich der Kationeneinfluß nicht nur aus den schon besprochenen und modellmäßig gedeuteten frequenzerhöhenden Effekten zusammensetzt, sondern daß noch ein frequenzvertiefender Effekt dazukommt. Die quantitativen Auswirkungen dieses Effektes lassen sich nur schlecht aus dem experimentellen Befund ablesen, doch darf man, wie schon gesagt, annehmen, daß sie mit wachsender Feldstärke zwischen Anion und Kation immer mehr in den Vordergrund treten.

Die Beeinflussung der Bindungsfestigkeit durch ein elektrisches Feld kann genau so wie die homöopolare Bindung selbst nur wellenmechanisch quantitativ erfaßt werden. Eine exakte Behandlung dieses Problems ist viel zu kompliziert, um hier zur Durchführung zu gelangen. Es haben sich jedoch glücklicherweise auch in die angewandte Quantenmechanik einige Modellvorstellungen eingeschlichen, z. B. die der Fermistatistik gehorchende Ladungswolke, die es ermöglichen, das Auftreten des

Lockerungseffektes wenigstens qualitativ zu verstehen und auch versuchsweise seine Größenordnung abzuschätzen.

Ein charakteristisches Merkmal der chemischen Bindung ist die „Potentialmulde", die durch das Zusammenwirken von anziehenden und abstoßenden Kräften zustande kommt. Dies wird in dem analytischen Ausdruck für die Potentialfunktion von *Morse* deutlich sichtbar, der aus der Summe von zwei e-Potenzen mit verschiedenem Exponenten (Anharmonizität) besteht und von denen die positive dem Abstoßungs- und die negative dem Anziehungspotential entspricht. Man kann diesem Sachverhalt ein einfaches, den quantenmechanischen Begriffen angepaßtes Modell zugrunde legen, das ungefähr dem „kombinierten Näherungsverfahren"[12] der statistischen Theorie des Atoms entspricht. Dabei wird das Atom in Rumpf- und Valenzelektronen zerlegt, die sich gegen-

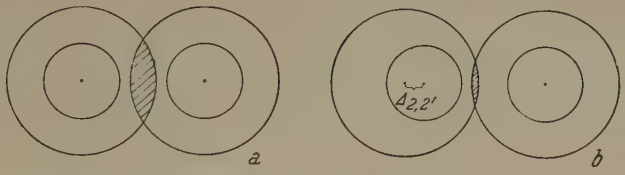


Abb. 4. Schema eines homöopolaren, zweiatomigen Moleküls, a) mit unverzerrter Hülle der Valenzelektronen, b) mit verzerrter Hülle der Valenzelektronen.

seitig nur wenig beeinflussen sollen. Der Rumpf ist ein vollkommen spinabgesättigtes Gebilde und wird im wesentlichen wegen des *Pauli*-Verbotes von dem Rumpf eines anderen Atoms abgestoßen. Bei den Valenzelektronen entfällt die abstoßende Wirksamkeit des *Pauli*-Verbotes, sofern sie antiparallelen Spin haben, und es kommen bis zu einem bestimmten Abstand vor allem die anziehenden „Austauschkräfte" zur Geltung.

Wird nun in einem Molekül die Ladungswolke der Valenzelektronen eines der beiden Atome durch ein elektrisches Feld nach außen gezogen (das zweite Atom denke man sich wieder als Zentralatom eines komplexen Anions, an dessen Schwerpunkt sich das äußere Feld aufhebt), dann bleibt die Abstoßung zwischen den Rümpfen unvermindert erhalten, während die Anziehungskräfte wegen der geringeren Überlappung der Hüllen abnehmen (Abb. 4). Dies ist der gesuchte Lockerungseffekt.

Ich werde nun versuchen, diesen Gedankengang auch formelmäßig zu erfassen, doch möchte ich im vorhinein betonen, daß es sich um einen Versuch mit sehr vereinfachten Mitteln handelt, der die Wirklichkeit genau so verzerrt wie obiges rohes Modell, an das er angepaßt ist. Die Verschiebung der einen Elektronenhülle läßt sich so darstellen, als sei der Abstand der beiden Hüllenschwerpunkte um den Betrag $\Delta_{2,2'}$ (siehe Abb. 4) vergrößert worden, während der Abstand der beiden Atomrümpfe unverändert blieb. Mathematisch bedeutet das im Rahmen der eben beschriebenen einfachen Modell-

vorstellung die Substitution $r \to r + \Delta_{2,2'}$ im negativen Summanden der *Morse* Funktion. Durch Differenzieren erkennt man, daß sich dann der Gleichgewichtsabstand r_0' des verzerrten Moleküls gegenüber r_0 des unverzerrten vergrößert. Es gilt: $r_0' = r_0 + \Delta_{2,2'}$. Ebenso findet man, daß die Federkraft f des verzerrten Moleküls um den Faktor $e^{-2a\Delta_{2,2'}}$ kleiner als f ist. $\Delta_{2,2'}$ läßt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (5) $F = H$ berechnen. Man findet mit den schon früher bestimmten Zahlenwerten für KNO_3, $NaNO_3$ und $CaCO_3$:

$$\Delta_{2,2'} = 0{,}075 \text{ Å } (KNO_3), \quad 0{,}1 \text{ Å } (NaNO_3), \quad 0{,}2 \text{ Å } (CaCO_3).$$

Diese Werte sind natürlich nur grobe Schätzungen, da man ja weder die Polarisierbarkeit des Sauerstoffes in Anionen, noch das Verhalten der Sauerstoffhülle im Feld mehrerer Kationen genau kennt. Setzt man für die *Morse*sche Konstante $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$, dann wird der Faktor $e^{-2a\Delta_{2,2'}}$ 0,74, 0,67, 0,45. Dies entspricht einer Schwächung der Feder f um $\Delta'' f \simeq$:

$$2{,}6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm } (KNO_3, \quad 3{,}3 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm } (NaNO_3),$$

$$5{,}5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm } (CaCO_3).$$

Diese Werte geben auf alle Fälle nur die Größenordnung des Lockerungseffektes wieder und sind nur mit großer Vorsicht zu verwenden. Trotzdem ist es befriedigend, daß sie mit dem Experiment überraschend gut verträglich sind. Dies erkennt man an der folgenden Zusammenstellung der wesentlichen Konsequenzen der eben ermittelten Zahlen.

α) Lockerungseffekt und Anharmonizitätseffekt haben ungefähr die gleiche Größenordnung und heben sich daher oft gegenseitig auf. Dies und die ziemlich unkorrekt ermittelten Werte für das Abstoßungspotential erklären es, wieso *K. Schäfer* für den Fall der Alkalisulfate den Kationeneinfluß nur unter Berücksichtigung des Abstoßungspotentials numerisch richtig ableiten konnte.

β) Der Lockerungseffekt beim Calcit ist fast doppelt so groß wie beim isomorphen Natriumnitrat und läßt den vermuteten starken Einfluß der Ionenladung erkennen. Das starke Überwiegen des Lockerungseffektes bei den 18er-Ionen wäre demnach auf die große „effektive Ladung“[13] dieser Ionen zurückzuführen.

γ) Der Lockerungseffekt bei KNO_3 ist ungefähr so groß wie Kopplungsverstimmung und Anharmonizitätseffekt zusammen und erklärt so das weitgehende Verschwinden des Kationeneinflusses bei kristallisierten Kalisalzen.

Mit dem Lockerungseffekt scheinen mir alle wichtigen Komponenten des Kationeneinflusses ausführlich modellmäßig behandelt. Ich möchte nun zum Abschluß den ganzen Erscheinungskomplex noch einmal schematisch beschreiben.

Dies gelingt am besten, wenn man die Vorgänge betrachtet, die sich bei der Annäherung eines Kations an ein komplexes Anion abspielen.

---

[13] *K. W. F. Kohlrausch*, Acta Physica Austriaca **3**, 452 (1950).

Es werden dabei gleichzeitig zwei Effekte wirksam, aber je nach der Entfernung in so verschiedenem Maße, daß man sich den ganzen Vorgang in zwei Stufen ablaufend vorstellen kann, bei denen jeweils nur ein Effekt in Erscheinung tritt. (Diese Vorstellung bedeutet die gleiche Näherung wie die Einführung von scharf abgegrenzten, undurchdringlichen Elektronenhüllen bei Ionen.)

Solange sich die Elektronenhüllen von Kation und Anion nicht berühren, besteht die Wirkung des elektrischen Feldes nur in einer Deformation der Hülle des Anionensauerstoffes. Dabei wird die chemische Bindung im Anion, die durch die *Morse*-Konstanten D und a charakterisiert werden kann, wegen der resultierenden geringeren „Überlappung der Valenzelektronen" gelockert. Es entsteht gewissermaßen eine neue Bindung mit den veränderten Konstanten D' und a' (Lockerungseffekt).

Bei weiterer Annäherung treffen die Hüllen aufeinander und stoßen sich gegenseitig ab. Dadurch wird der deformierte Anionensauerstoff zum Zentralatom hingepreßt. Die Parameter D' und a' bleiben nun konstant. Es ändern sich jedoch der Gleichgewichtsabstand zwischen O- und Zentralatom und — wegen der Anharmonizität — die der neuen Gleichgewichtslage entsprechende Federkonstante in der Weise, daß der Abstand ab- und die Federkraft zunimmt (Anharmonizitätseffekt).

Die Frequenzen des Anions werden nicht nur durch diese zweifache Federverstimmung, sondern auch rein dynamisch durch den Zusammenschluß von Kation und Anion zu einem größeren schwingungsfähigen Gebilde beeinflußt. Für diese Kopplungsverstimmung ist vor allem das Abstoßungspotential zwischen den Kationen und Anionen ausschlaggebend.

Die quantitative Auswirkung der einzelnen Effekte hängt von Ladung und Abstand der Ionen sowie von den Winkeln zwischen den Verbindungslinien der Massenschwerpunkte ab[14].

Zusammenfassung.

Der schon längere Zeit bekannte Einfluß der Kationen auf das Schwingungsspektrum komplexer Anionen in Kristallen wird modellmäßig als das Resultat des Zusammenwirkens von drei verschiedenen Effekten gedeutet und näherungsweise quantitativ berechnet:

Der „Anharmonizitätseffekt" entsteht dadurch, daß der Anionensauerstoff durch die elektrostatischen Kräfte im Salzkristall zum Ladungsschwerpunkt des Anions hingepreßt wird. Dabei wird die Federkraft

[14] Korrekturbemerkung: Eine zusammenfassende Darstellung der mit dem Ramanspektrum komplexer Anionen zusammenhängenden Probleme, in der u. a. die Näherungsannahmen dieser Arbeit, z. B. die Ladungsverteilung im komplexen Anion ausführlich diskutiert werden, findet sich in der Habilitationsschrift von *O. Theimer*, Technische Hochschule Graz, 1949.

der anharmonischen Feder, die in dynamischer Hinsicht der homöopolaren Bindung im Anion zugeordnet werden kann, vergrößert und die entsprechende Anionenfrequenz erhöht.

Der „Lockerungseffekt" ist bedingt durch die Deformation der Anionenhülle im elektrischen Feld der umgebenden Kationen, wobei die Überlappung der zur homöopolaren Bindung im Anion gehörigen Valenzelektronen verringert wird. Die Folge ist eine Verkleinerung der zugehörigen Federkraft und eine Vertiefung der Frequenz.

Die Frequenzen des Anions werden nicht nur durch diese zweifache Veränderung der Federkraft beeinflußt, sondern auch durch die Kopplung von Anionen und Kationen zu einem größeren schwingungsfähigen Gebilde. Die Stärke dieser „Kopplungsverstimmung" wird vor allem durch das Abstoßungspotential zwischen den Ionen bestimmt.

Die quantitative Auswirkung der einzelnen Effekte hängt von Ladung und Abstand der Ionen sowie von den Winkeln zwischen den Verbindungslinien der Massenschwerpunkte ab.

Der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum komplexer Anionen in gelösten und kristallisierten Salzen und Salzhydraten.

Von

O. Theimer.

299. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 27. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

1. Einleitung.

In einigen früheren Arbeiten[1, 2, 3] wurde der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum komplexer Anionen beschrieben und für den einfachsten Fall, nämlich die Frequenzverschiebungen der totalsymmetrischen Schwingung von Anionen mit Zentralatom in wasserfreien Salzpulvern, modellmäßig gedeutet und innerhalb gewisser Grenzen quantitativ mathematisch erfaßt. Der Anwendungsbereich der Theorie war aber noch unbefriedigend klein und ließ die Frage offen, ob sich die entwickelten Vorstellungen auch bei komplizierteren Fällen bewähren würden, die sich sowohl bezüglich der modellmäßigen Voraussetzungen, als auch durch die Erscheinungsformen des Kationeneinflusses von den wasserfreien anorganischen Salzen mit zentralsymmetrischen Anionen unterscheiden. Aus diesem Grunde werde ich in dieser Arbeit den Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum von Anionen organischer Säuren ohne Zentralatom[2], von Salzhydraten[1] und Salzlösungen[4] mit denselben Methoden behandeln, die sich schon bei einfacheren Fällen bewährten und versuchen, die Vielfalt der Erscheinungen auf den wechselnden Anteil von vier frequenzverschiebenden Effekten zurückzuführen, die zusammen den beobachteten Kationeneinfluß bewirken. Es handelt

---

[1] *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 301 (1950).
[2] *R.* und *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 313 (1950).
[3] *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 424 (1950).
[4] *O. Theimer*, Acta Physica Austriaca **1**, 384 (1947).

sich dabei um Winkeldeformation und Anharmonizitätseffekt, die durch die Änderung der Gestalt des Anionengerüstes im elektrischen Feld der Kationen zur Wirkung kommen und sowohl positive als auch negative Frequenzverschiebungen verursachen können; um Kopplungsverstimmung, die praktisch immer frequenzerhöhend wirkt und im wesentlichen darauf beruht, daß sich Atome des Anions im Feld des Abstoßungspotentials der benachbarten Kationen bewegen; und um den frequenzerniedrigenden Lockerungseffekt, als Folge der Deformation der Anionenhülle im inhomogenen elektrischen Feld der umliegenden Kationen. Diese kurze Aufzählung genügt, um den Ausführungen dieser Arbeit folgen zu können. Bezüglich näherer Einzelheiten der Theorie des Kationeneinflusses sei auf eine frühere Arbeit verwiesen[3].

2. Der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum von Salzpulvern organischer Säuren.

Umfangreiche Reihenuntersuchungen[2] haben ergeben, daß der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum organischer Anionen bei den meisten Linien vollständig regellos ist. Nur bei der symmetrischen (C : O)-Valenzschwingung besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen Kationenradius und Frequenz, der an das Verhalten der anorganischen Anionen mit Zentralatom erinnert, sich jedoch im Gegensatz zu diesen bei den einzelnen Anionen merklich unterscheidet. Man kann sich nun unter anderem die Fragen stellen, warum der Kationeneinfluß gerade bei der symmetrischen C : O)-Valenzschwingung ungefähr die bei einfach gebauten, zentralsymmetrischen, anorganischen Anionen gefundene Regelmäßigkeit zeigt, warum er aber bei den einzelnen Anionen ziemlich verschieden ist, obwohl es sich doch immer um die charakteristische (C : O)-Valenzschwingung der ionisierten Carboxylgruppe handelt, und wie sich die etwa gegenüber NO_3^- verringerte Symmetrie der organischen Ionen auswirkt.

Zur Beantwortung dieser Fragen ist es notwendig, die Wirkungsweise der oben erwähnten, an den Frequenzverschiebungen beteiligten Effekte noch etwas näher auszuführen. Von diesen vier Effekten wirken sich die Kopplungsverstimmung und der Lockerungseffekt nur auf Bindungen aus, die einem Kation unmittelbar benachbart sind: Die Kopplungsverstimmung wegen der geringen Reichweite der Abstoßungskräfte, der Lockerungseffekt deshalb, weil sich das elektrische Feld der ungleichnamigen Ionen im Kristall an den einzelnen Stellen mehr oder weniger aufhebt und nur in der nächsten Nähe eines Ladungszentrums stark genug ist, um eine Elektronenhülle merklich zu deformieren. Der Anharmonizitätseffekt kann nur wirksam werden, wenn eine homöopolare Bindung, bzw. die ihr zugeordnete anharmonische Feder zwischen zwei

Ladungszentren liegt und durch deren Kraftwirkung entweder zusammengepreßt oder gedehnt wird.

Nach diesen Ausführungen ist es klar, daß sich Kopplungsverstimmung und Lockerungseffekt im Anionenspektrum hauptsächlich bei den charakteristischen Schwingungen der Carboxylgruppe bemerkbar machen, da sich das Kation aus energetischen Gründen möglichst nahe an den Ladungsschwerpunkt des Anions anlagern wird, der sich irgendwo in der Carboxylgruppe des Anions befindet.

Die Auswirkungen des Anharmonizitätseffektes lassen sich bei organischen Salzen wegen ihrer geringeren Symmetrie nicht mehr leicht überblicken. Das wird verständlich, wenn man sich daran erinnert, wie der Anharmonizitätseffekt beispielsweise beim NO_3^--Ion formal zustande kommt. Dort kann man wegen der großen Symmetrie des Nitrations die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen so behandeln, als sei die gesamte negative Anionenladung im zentralen Stickstoffatom konzentriert. Gegen dieses „negative" Zentralatom werden die Sauerstoffatome des Anions durch die Kationen hingepreßt, welche das Bestreben haben, möglichst nahe an den Ladungsschwerpunkt des Anions heranzukommen. Diese einfache Näherung ist bei den organischen Anionen nicht mehr erlaubt. Hier bestünde der korrekte Weg, den Anharmonizitätseffekt zusammen mit der Winkeldeformation zu erfassen, darin, jedem Atom des Anions auch im Modell die Ladung, bzw. die überschüssige Ladung zu geben, die es tatsächlich besitzt und nun zu berechnen, wie sich die Atomabstände und Valenzwinkel des Anions im Kraftfeld der umgebenden Kationen verändern. Eine derartige Rechnung wäre wohl umständlich, aber nicht allzu schwierig, sofern man die nötigen Ausgangsdaten, also die Ladungsverteilung und das Kraftfeld, im ungestörten Anion und die Anordnung der Kationen im Kristall kennt. Da das nicht der Fall ist, muß man sich mit der Feststellung begnügen, daß der Anharmonizitätseffekt wahrscheinlich bei allen Schwingungen, nicht nur bei den (C : O)-Schwingungen des Anions, eine Rolle spielt und Frequenzänderungen bewirkt, deren Vorzeichen und Betrag derzeit nicht einmal abgeschätzt werden können.

Ähnliches gilt für die Winkeldeformation. Sie ist höchstwahrscheinlich vorhanden, doch kennt man weder Beträge und Vorzeichen der Winkeländerungen, noch deren spektrale Auswirkung. Nur von der Carboxylgruppe weiß man auf Grund von Modellrechnungen[5], daß eine Änderung des Valenzwinkels $C\begin{smallmatrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{smallmatrix}$ dieser Gruppe Frequenzverschiebungen bewirkt, die bei der symmetrischen und asymmetrischen

[5] *R. Theimer*, Dissertation, Technische Hochschule Graz, 1948.

(C : O)-Valenzschwingung ungefähr gleiche Beträge, aber verschiedenes Vorzeichen haben und dadurch den Anteil der Winkeldeformation an den beobachteten Frequenzverschiebungen anzeigen könnten. Da die asymmetrische (C : O)-Schwingung im Ramaneffekt nahezu inaktiv ist und da die U. R.-Messungen gerade in dieser Hinsicht nicht sehr verläßlich sind, gestattet es das Experiment nicht, diese Möglichkeit, die Winkeldeformation zu erkennen, wirklich auszunützen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der regelmäßige, an zentralsymmetrische anorganische Anionen erinnernde Kationeneinfluß auf die symmetrische (C : O)-Valenzschwingung im wesentlichen durch die Kopplungsverstimmung bedingt ist. Die gegenüber den anorganischen Salzen starke Streuung der zu verschiedenen organischen Anionen gehörenden Frequenzverschiebungen um eine mittlere „Einflußkurve" läßt sich zwanglos und ohne zusätzliche Annahmen durch die Erniedrigung der Symmetrie bei denselben erklären, die es mit sich bringt, daß Anharmonizitätseffekt und Winkeldeformation keinen einfachen Zusammenhang mit dem Kationenradius zeigen und in ihren spektralen Auswirkungen nicht mehr durchschaut werden können. Diese beiden Effekte bedingen den wenigstens äußerlich vollständig regellosen Kationeneinfluß auf die Schwingungen des organischen Säurerestes und stören die einfache Beziehung zwischen Kationenradius und Kopplungsverstimmung bei den Schwingungen der Carboxylgruppe.

3. Der Kationeneinfluß bei undissoziierten Ionendipolen in Salzlösungen.

Es gibt zahlreiche Argumente dafür, daß der Kationeneinfluß in Lösungen — er wurde besonders gründlich an Nitratlösungen untersucht[4, 6] — durch undissoziierte Ionendipole bedingt ist. Trifft diese Annahme zu, dann muß erklärt werden, wieso die beobachteten Frequenzverschiebungen der totalsymmetrischen Schwingung soviel kleiner als im Kristall und meistens negativ sind (die Frequenzverschiebungen betragen maximal $\pm$ 10 cm^{-1} in Lösung gegen 70 cm^{-1} im Kristall), obwohl die Feldstärke zwischen den unmittelbar benachbarten Ionen in Lösung und im Kristall die gleiche ist. Diese Tatsache läßt sich zwanglos auf zwei Ursachen zurückführen.

Bei Ionendipolen in Lösungen ist das Anion nicht gleichmäßig auf allen Seiten von Kationen umgeben, sondern besitzt praktisch immer nur einen einzigen geladenen Nachbar. Dadurch ist die frequenzverschiebende Wirkung um den Bruchteil $1/\sqrt{3} = 0{,}57$ kleiner als bei Anwesenheit von 3 Kationen, die durch Drehung um die 3zählige Achse des Nitrations zur Deckung gebracht werden können. Dies ergibt sich

[6] *P. Grassmann*, Z. Physik **77**, 660 (1932).

aus den bekannten einschlägigen Frequenzformeln[7] oder durch Anwendung von *Meckes* Formel für die Kopplungsverstimmung[3], wenn man das Nitration aus drei (N—O)-Gruppen zusammensetzt. Infolge dieses Umstandes kann man erwarten, daß die Frequenzverschiebung bei einem Ionendipol selbst im günstigsten Fall, wenn das Kation auf der Verbindungslinie zwischen Zentralatom und Anionensauerstoff liegt, nur ungefähr halb so groß ist, wie im Kristall. Nimmt man dazu, daß diese günstigste Lage sicher nicht die häufigste ist, sondern daß alle Lagen des Kations an einem beliebigen Punkt der Anionenoberfläche ungefähr gleich wahrscheinlich sind, dann wird man vorläufig erwarten, daß in Ramanspektren von Salzlösungen die zur totalsymmetrischen Schwingung des Anions gehörige Linie von einem Band aus zahlreichen schwachen Linien begleitet ist, dessen Intensitätsmaximum ungefähr um ein Viertel und dessen obere Grenze ungefähr um die Hälfte des Wertes verschoben ist, der für die Frequenzverschiebung des betreffenden kristallisierten wasserfreien Salzes beobachtet wird.

Diese Erwartung reicht aber noch nicht aus, den experimentellen Befund zu erklären. Die beobachteten Frequenzverschiebungen in Lösungen sind noch kleiner und meist negativ. Als Begründung muß man annehmen, daß der Lockerungseffekt in Lösungen stärker zur Geltung kommt als in Kristallen. Dies ist im Rahmen früherer Modellbetrachtungen[3] ohne zusätzliche Annahmen leicht zu verstehen. Denn im Kristall hängen sowohl Kopplungsverstimmung als auch Anharmonizitätseffekt wegen der großen Reichweite der anziehenden elektrostatischen Kräfte von einem *Madelung*schen Faktor ab, der diese an einem isolierten Hilfsmolekül abgeleiteten Effekte ähnlich verstärkt, wie wenn die Ionenladungen um den *Madelung*schen Faktor vergrößert wären. Dieser Faktor beträgt beim Kochsalzgitter 2,2 und dürfte auch bei den 1,1- und 2,2-wertigen Salzen komplexer Anionen die gleiche Größenordnung haben. Dies erkennt man beispielsweise beim Kalkspat daran, daß man das Kalkspatgitter als ein in der Ebene der CO_3^{--}-Ionen gedehntes Steinsalzgitter auffassen kann.

Im Gegensatz zu Anharmonizitätseffekt und Kopplungsverstimmung hängt der Lockerungseffekt nicht vom *Madelung*schen Faktor ab, da er, wie schon erwähnt, nur durch das inhomogene Feld der einem Anion unmittelbar benachbarten Kationen verursacht wird; er ist daher in Lösungen, bei denen dieser Faktor natürlich wegfällt, im Vergleich zum Kristall gegenüber den frequenzerhöhenden Effekten bevorzugt. Außerdem darf man annehmen, daß ein einseitig angelagertes Kation die Anionenhülle unter Lockerung der Bindung stärker deformiert als sechs

[7] *K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX/6.

symmetrisch angelagerte, deren Wirkung sich zum Teil gegenseitig aufhebt, während der Anharmonizitätseffekt, wie man sich leicht überlegt, auch wegen der einseitigen Anlagerung relativ weniger zur Geltung kommt als im Kristall. Es hätte keinen Zweck, bei den vielen Unbekannten die Verhältnisse quantitativ zu verfolgen. Man kann jedoch nach dem Gesagten annehmen, daß in Lösungen die an sich geringen frequenzerhöhenden Effekte durch den Lockerungseffekt mehr oder weniger stark kompensiert bzw. überkompensiert werden und daß dadurch die beobachteten geringfügigen Frequenzverschiebungen mit wechselndem Vorzeichen entstehen.

4. Der Kationeneinfluß in Salzhydraten.

Hier sollen vor allem zwei Probleme besprochen werden, und zwar:

a) Die Gleichheit der Schwingungsfrequenzen in den höchsten Hydratstufen und in verdünnten Lösungen.

b) Die Frequenzänderungen beim stufenweisen Abbau der Hydrate.

a) Die Gleichheit der Schwingungsfrequenzen in den höchsten Hydratstufen und in verdünnten Lösungen[1].

Bezüglich dieser Frequenzgleichheit wurde von *K. W. F. Kohlrausch*[8] die Frage aufgeworfen, ob sich das Anion bei allseitiger Umgebung durch Kristallwasser im gleichen Zustand befindet wie in verdünnter wäßriger Lösung, oder ob ein anderer Zustand vorliegt, der mehr oder weniger zufällig die gleichen Schwingungsfrequenzen bedingt. Es wird von *Kohlrausch* die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß das Wassermolekül im Kristall durch das elektrische Feld zwischen den Ionen zu einem so starken Dipol verzerrt ist, daß es mit seinem positiven Pol auf das Anion wie ein hochgeladenes kleines Kation, etwa Aluminium, wirkt. Dabei würde in der Ausdrucksweise dieser Arbeit der Lockerungseffekt die frequenzerhöhenden Einflüsse aufheben und so die verschwindend kleine Frequenzverschiebung bedingen.

Will man versuchen, diese Möglichkeit an Hand eines Modells zu überprüfen, dann muß man zunächst abschätzen, welche Eigenschaften ein Wassermolekül im elektrischen Feld annimmt, insbesondere welches Dipolmoment μ es dann aufweist. Wäre die Polarisierbarkeit α des Wassermoleküls und ihre Abhängigkeit von der Feldstärke bekannt, dann ließe sich diese Frage leicht beantworten. Da dies nicht der Fall ist muß man erst α abschätzen und dann daraus das Dipolmoment μ im Feld des Kations berechnen.

Bei der Ermittlung von α kann man z. B. so vorgehen, daß man sich

[8] *K. W. F. Kohlrausch*, Vortrag, gehalten beim Kongreß der Molekülspektroskopiker, Konstanz 1947.

das Wassermolekül zunächst aus O^{--}- und H^{+}-Ionen aufgebaut denkt. Das Dipolmoment μ' dieses hypothetischen, vollkommen polaren Gebildes ist viel größer als das Moment μ_0 des realen H_2O-Moleküls. Für den Unterschied kommt das durch die Protonen im O^{--}-Ion induzierte Dipolmoment $\mu_i = 2\, e_0\, \alpha \cos\varphi / s^2$ auf.

$2\,\varphi = 104° =$ Valenzwinkel des H_2O-Moleküls[9].
$s = 1$ Å = Abstand zwischen O und H im H_2O-Molekül[9].
$e_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. = Ladung des Protons.
$\mu_0 = 1{,}84 \cdot 10^{-18} =$ Dipolmoment des Wassers[9].

Daraus folgt:

$$\alpha = s^3 - \mu_0\, s^2 / 2\, e_0 \cos\varphi = 0{,}66 \cdot 10^{-24}.$$

In dem so berechneten α ist die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Feldstärke schon weitgehend mitberücksichtigt, doch muß man annehmen, daß bei den größeren Feldstärken im Kristall α noch etwas kleiner wird. Für das Dipolmoment im elektrischen Feld gilt dann: $\mu = \mu_0 + \alpha\, \mathfrak{E}$. Wählt man beispielsweise für $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, die am Dipolschwerpunkt des Wassermoleküls durch ein Mg^{++}-Ion im Abstand 1,6 Å und ein CO_3^{--}-Ion im Abstand 3 Å erzeugt wird, dann wird $\mu = 1{,}84 \cdot 10^{-18} + 3{,}2 \cdot 10^{-18} = 5{,}04 \cdot 10^{-18}$. Nimmt man an, daß positiver und negativer Ladungsschwerpunkt im verzerrten Wassermolekül den gleichen Abstand haben wie im normalen, dann bedeutet dies eine Ladung von $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. $= 0{,}8\, e_0$ und entspricht somit beinahe dem oben formal eingeführten polaren Wassermodell, das auch von *Kohlrausch* bei der Diskussion der Hydratspektren in Betracht gezogen wurde.

Die Auswirkung eines derart verzerrten, zwischen den Ionen liegenden Wassermoleküls auf den Kationeneinfluß läßt sich genau so wie bei den wasserfreien Salzen[3] durch die Aufstellung der Bewegungsgleichungen für ein zweckentsprechendes, einfaches Modell abschätzen. Man findet dann nach einer etwas umständlichen, schon früher ausführlich besprochenen Rechnung[3], daß die frequenzerhöhenden Effekte durch das Kristallwasser wohl stark geschwächt, aber nicht vollständig unterdrückt werden und ungefähr solche Beträge annehmen, als ob das Kristallwasser nur durch die Vergrößerung des Abstandes zwischen Kation und Anion abschwächend wirkte. Dies läßt sich qualitativ verstehen, wenn man bedenkt, daß der Sauerstoff des Wassers doppelt so stark geladen ist wie das Proton und daher das Feld des letzteren trotz der größeren Entfernung vom Anion im Innern des Anions größtenteils aufhebt.

Man kommt so zu dem Schluß, daß sich das Anion des Kristallhydrats

[9] *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

in einem anderen Zustand befindet als in verdünnten Lösungen und daß die gelegentliche Gleichheit der Frequenzen in beiden Fällen mehr oder weniger zufällig dadurch entsteht, daß die schwachen frequenzerhöhenden Effekte durch den Lockerungseffekt teilweise wieder kompensiert werden. Der gelegentlich angestellte Vergleich mit einem Kation besonders großer Feldstärke scheint mir jedoch nicht notwendig zu sein.

b) Die Frequenzänderungen beim stufenweisen Abbau von Salzhydraten[1].

Beim Vergleich verschiedener Hydratstufen ein und desselben Salzes findet man ganz allgemein, daß der in wasserfreien Salzen auftretende Kationeneinfluß mit zunehmendem Kristallwassergehalt von Stufe zu Stufe in unregelmäßigen Sprüngen, die gelegentlich sogar ihr Vorzeichen ändern, abnimmt. Dabei wird in den höchsten Hydratstufen die Frequenz der entsprechenden verdünnten Lösungen angestrebt. Diese Feststellung erscheint zunächst ganz selbstverständlich, wenn man mit makroskopischen Vorstellungen operierend annimmt, daß die Kationen je nach Kristallwassergehalt durch eine mehr oder weniger dicke Wasserschicht vom Anion getrennt und dadurch in ihrer frequenzverschiebenden Wirkung geschwächt sind. Vom korrekten, mikroskopischen Standpunkt aus bedarf die Abschirmwirkung des Kristallwassers noch einer näheren Erklärung, die mir hier erwähnenswert scheint, obwohl sie sich direkt aus den röntgenographisch ermittelten Kristallstrukturen ablesen läßt und daher nichts grundsätzlich Neues beinhaltet.

Ein Kation hat im allgemeinen die Tendenz, sich mit einer seiner Koordinationszahl entsprechenden Anzahl von Sauerstoffatomen bzw. Ionen zu umgeben. Ist genügend Kristallwasser vorhanden, so bevorzugt es aus energetischen Gründen im allgemeinen die O-Atome der Wasserdipole, da die Dipolanlagerung meistens mehr Energie liefert als durch die Gitteraufweitung verbraucht wird. Reicht das Kristallwasser dazu nicht aus, dann umgibt sich das Kation mit O-Atomen, die zum Teil vom Wasser, zum Teil von den komplexen Anionen stammen. Diese Verhältnisse bewirken es, daß zu den unmittelbaren Nachbarn der Anionensauerstoffe bei den höchsten Hydratstufen gar kein Kation gehört, bei den mittleren Stufen eines, bei den niedrigsten Stufen zwei und bei den Anhydriden zwei bis drei Kationen. Mit der Zahl unmittelbar benachbarter Kationen steigt aber natürlich auch der Kationeneinfluß und liefert so die korrekte Erklärung für die Tendenz der Anionenfrequenzen, mit abnehmendem Kristallwassergehalt zu wachsen. Gelegentliche Abweichungen von dieser allgemeinen Tendenz und die recht unterschiedliche Größe der beim Hydratabbau beobachteten Frequenzsprünge lassen sich zwanglos darauf zurückführen, daß die Anionenfrequenzen nicht nur von Ladung und Zahl der unmittelbar benachbarten

Kationen abhängen, sondern auch von den Winkeln zwischen den Massenschwerpunkten. Diese Winkel sind genau so wie die Kristallstruktur bei den einzelnen Hydratstufen verschieden. Ihre Änderung beim Hydratabbau ist dann, wenn die Zahl der dem Anion unmittelbar benachbarten Kationen gleich bleibt, z. B. in vielen Fällen beim Übergang von einem 5- auf ein 4-Hydrat, für die mit dem Übergang verbundenen Frequenzverschiebungen ausschlaggebend und bedingt die große Mannigfaltigkeit der an Hydratspektren beobachteten Erscheinungen.

5. Schlußbemerkung.

Ich habe in dieser und der vorhergehenden[3] Arbeit gezeigt, daß die zahlreichen Erscheinungsformen des Kationeneinflusses durch das Zusammenwirken von vier verschiedenen Effekten befriedigend erklärt werden können. Das Ziel der Untersuchung besteht aber nicht nur in dieser Feststellung, sondern umgekehrt auch darin, zu zeigen, daß die Vielfalt der Erscheinungsformen des Kationeneinflusses eine Erklärung durch *mehrere* Effekte geradezu notwendig macht und daß gerade die vier hier verwendeten Mechanismen, die fast zwingend aus den üblichen Modellvorstellungen folgen, die charakteristischen Merkmale der Experimente ohne zusätzliche Annahmen wiedergeben können, wodurch die gesamte Theorie eine weitere Bestätigung erfährt. Dieses Ziel konnte im großen und ganzen erreicht werden. Um das dem Leser deutlich vor Augen zu führen, möchte ich die Ergebnisse der vorangehenden Kapitel noch einmal zusammenfassen.

Für die organischen Anionen ergab die Theorie, daß Winkeldeformation und Anharmonizitätseffekt keinen einfachen Zusammenhang mit dem Kationenradius zeigen würden, Kopplungsverstimmung und Lockerungseffekt, die sich beide nur auf die Schwingungen der dem Kation unmittelbar benachbarten Carboxylgruppe auswirken, dagegen schon. Als spektroskopische Auswirkung dieser Verhältnisse war in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ein äußerlich vollkommen regelloser Kationeneinfluß zu erwarten, über den sich bestenfalls bei den Schwingungen der Carboxylgruppe Frequenzverschiebungen überlagern könnten, die in einer einfachen, gesetzmäßigen Beziehung zum Kationenradius stehen. Da die Feststellung der phänomenologischen Unregelmäßigkeit genau so schwer wiegt wie die Feststellung einer Regelmäßigkeit und da bei einer Deformation des Anionengerüstes Abstandsänderungen homöopolar gebundener Atome genau so wahrscheinlich sind wie Winkeländerungen, so darf man aus der Übereinstimmung der charakteristischen Ergebnisse von Theorie und Experiment eine gewisse Berechtigung für die Einführung aller erwähnten Effekte, vielleicht mit Ausnahme des Lockerungseffektes, ableiten.

Bei den Spektren von Salzlösungen steht man der Tatsache gegenüber, daß Ersatz eines dem Anion benachbarten Wassermoleküls durch ein Kation (undissoziierter Ionendipol) die Frequenzen in den meisten Fällen erniedrigt, während der gleiche Vorgang im Kristall (Abbau des Kristallwassers) im allgemeinen frequenzerhöhend wirkt. Dieser Umstand kann als einer der überzeugendsten Beweise für die Existenz eines Lockerungseffektes gewertet werden, der in guter Übereinstimmung mit modellmäßigen Erwartungen im Vergleich zum Kristall bei gelösten Ionendipolen gegenüber den frequenzerhöhenden Effekten bevorzugt ist.

Die Spektren der Salzhydrate fügen sich gut in die Theorie des Kationeneinflusses ein. Neue Gesichtspunkte zur Bestätigung derselben bringen sie nicht. Sie wurden bloß deshalb ausführlicher behandelt, um einen einigermaßen vollständigen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten dieser Theorie zu vermitteln. Außerdem gaben sie Anlaß, die Struktur der Salzhydrate und des Kristallwassers näher zu untersuchen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die in einer früheren Arbeit entwickelte Theorie des Kationeneinflusses auf die Frequenz der totalsymmetrischen Schwingung anorganischer Anionen mit Zentralatom ohne zusätzliche Annahmen auch bei den komplizierteren Fällen der organischen Salze, der Salzhydrate und Lösungen bewährt und so eine zusätzliche Bestätigung erhält. Die im Einzelfall recht verschiedenen Erscheinungsformen des Kationeneinflusses werden auf den wechselnden Anteil der vier verschiedenen frequenzverschiebenden Effekte zurückgeführt, die zusammen den beobachteten Kationeneinfluß bewirken.

Die Mischungsenthalpien von Chlorex mit einfach substituierten Phenylderivaten.

(Über binäre flüssige Mischungen XIV.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Zur Abrundung des Bildes über das Verhalten von *Chlorex* als Lösungsmittel werden die Maximalwerte der Mischungsenthalpien bei 25° C mit zehn einfachen Phenylderivaten mitgeteilt. Die Systeme Nr. 6 bis 10

sind neu gemessen (Methode: vgl. Arbeit X[1]); wie stets, wurden nur sorgfältigst gereinigte, fraktioniert destillierte, schmelzpunktsreine Substanzen verwendet.

Tabelle 1. Die maximalen Mischungswärmen ΔH_{max} bei 25° C von Chlorex mit einfach substituierten Phenylderivaten.

Nr.	Mischungspartner	ΔH_{max} cal/Mol M.	x_{Chl}	Substituent
1	Benzol[2]	+ 34,7	0,370	— H
2	Toluol[2]	+ 54,3	0,490	— CH_3
3	Styrol[3]	— 2,5/ + 10,0	0,114/0,750	— $CH{=}CH_2$
4	Chlorbenzol[4]	+ 42,0	0,440	— Cl
5	Brombenzol[4]	+ 52,0	0,475	— Br
6	Benzaldehyd[5]	— 26,4	0,510	— CHO
7	Acetophenon[5]	+ 13,4	0,500	— $CO \cdot CH_3$
8	Benzoesäureäthylester[5] ..	+ 49,0	0,610	— $COOC_2H_5$
9	Anilin[5]	— 55,8	0,415	— NH_2
10	Nitrobenzol[5]	+ 33,0	0,560	— NO_2

Der Absolutwert von ΔH^{25}_{max} ist in allen Fällen gering, demnach praktisch *unabhängig* von der Natur des Substituenten. *Chlorex* ist also für diese Gruppe ein weitgehend *indifferentes Lösungsmittel.*

Für seinen Charakter als Lösungsmittel ist außerdem wichtig, daß bisher schon *Chlorex* einerseits — für n-Paraffine[6], Naphthene[6], α-Olefine[7] und prim. aliphatische Alkohole[8] — wegen stark endothermer Mischungsenthalpie und praktisch brauchbaren Temperaturbereichen beschränkter Mischbarkeit als *selektives Lösungsmittel* bekannt ist, anderseits nur in ganz wenigen Einzelfällen — z. B. Chloroform[4] oder 1,1,2,2-Tetrachloräthan[4] — wegen zu stark exothermer Mischungsenthalpie und eventuellen Auftretens von Molekülverbindungen als *nur beschränkt geeignetes Lösungsmittel* Bedenken ausgesetzt ist. Aus diesem Verhalten lassen sich die vielseitigen technischen und laboratoriumsmäßigen Verwendungsmöglichkeiten[9] von *Chlorex* verstehen.

[1] *H. Tschamler* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 510 (1949).
[2] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 169 (1948).
[3] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 244 (1948).
[4] *H. Tschamler, E. Richter* und *F. Wettig*, Mh. Chem. **80**, 860 (1949).
[5] *E. Richter*, Diss. Wien (1950).
[6] *J. M. Page* jr., *C. C. Buchler* und *S. H. Diggs*, Ind. Eng. Chem. **25**, 418 (1933).
[7] *H. Seifert*, Diss. Wien (1946).
[8] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **80**, 431 (1949).
[9] *Th. C. Gregory*, Uses and Applications of Chemicals and related Materials, S. 229—231. New York 1939.

Gefrierpunkte von Polystyrollösungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **A. J. Renner.**

Aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 31. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Um die Anwendbarkeit der kryoskopischen Methode zur Molgewichtsbestimmung an Polystyrollösungen zu überprüfen, haben wir an einer Polystyrolfraktion osmotische Drucke und Gefrierpunktserniedrigungen in Benzollösung gemessen. Es wurde die fünfte Fraktion eines ohne Peroxydzusatz bei 150° erhaltenen und durch fraktionierte Fällung in sechs Fraktionen zerlegten Polystyrols verwendet; Grundviskosität in Toluol $[\eta] = 0{,}0450$ l/g.

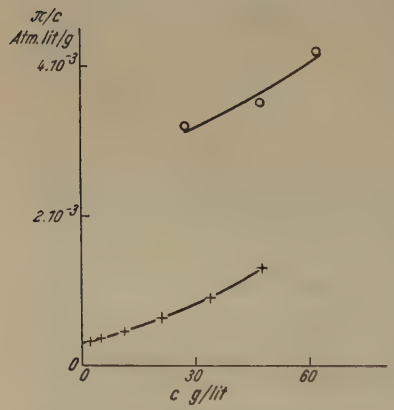


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke von Polystyrol F 5 in Benzollösung. C: berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung bei 5,5° C. : gemessen bei 20° C.

Die kryoskopischen Messungen wurden nach der *Beckmann*schen Methode[1] ausgeführt und ergaben zwar sehr kleine (0,02 bis 0,06°), aber gut reproduzierbare Werte, die jedoch in scharfem Widerspruch zu den Ergebnissen der osmotischen Messungen[1] stehen. Am besten sieht man das, wenn man aus den Gefrierpunktserniedrigungen die thermodynamisch entsprechenden osmotischen Drucke berechnet; für Benzollösungen gilt

$$\pi \approx 4\,\Delta T$$

(π: osmotischer Druck in Atmosphären; ΔT: Absolutwert der Gefrierpunktserniedrigung in °C).

In Abb. 1 sind die berechneten, reduzierten osmotischen Drucke π/c (c: Konzentration des Polymeren in g/l) dem bei 20° C gemessenen gegenübergestellt. Bei der äußerst geringen Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes ist der Temperaturunterschied von etwa 15° praktisch belanglos.

Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Werte sind ein Mehrfaches der direkt gemessenen. Es besteht kein Zweifel, daß es sich

[1] Die genaue Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von *A. J. Renner*, Wien 1950.

bei dem osmotischen Effekt um wirkliche Gleichgewichtswerte handelt. Es wären höchstens ganz kleine Fehler durch geringe permeationsfähige Anteile möglich, aber auch solche sind nach dem Verlauf der Messungen unwahrscheinlich.

Wir haben die bei der Gefrierpunktsmessung ausgeschiedene feste Phase auf ihre Zusammensetzung untersucht. Diese feste Phase war niemals reines Benzol, sondern hatte in allen Fällen einen fast ebenso großen Prozentgehalt an Polystyrol wie die flüssige Phase[2]. Die Beweglichkeit der Polystyrolfadenmolekel als Ganzes ist offenbar zu gering, um bei der während der kryoskopischen Messung vorhandenen Kristallisationsgeschwindigkeit des Benzols von den Stellen, an denen sich festes Benzol bildet, wegdiffundieren zu können.

Die gemessenen Temperaturen sind also keine Gleichgewichtstemperaturen. Auch Messungen in anderen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff) lieferten analoge Ergebnisse.

Den zu großen kryoskopischen Effekten entsprechend, sind die daraus berechneten Molgewichte zu klein. Das trifft auch für die von *Breitenbach* und *Schneider*[3] angegebenen Werte zu. Die richtigen Molgewichte dieser Polymerisate können aus den dort mitgeteilten $[\eta]$-Werten mit der in der folgenden Mitteilung angegebenen, für unfraktionierte Polystyrole gültigen Grundviskositäts-Molgewichtsbeziehung erhalten werden.

Die Beziehung zwischen Grundviskosität und Molekulargewicht für unfraktionierte Polystyrole.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach, A. J. Renner, H. P. Frank und **E. Kindl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Wir haben an zwölf Polystyrolen, die unter kinetisch definierten Bedingungen gewonnen worden waren, osmotische und Viskositätsmessungen ausgeführt. In der Tabelle 1 sind die Entstehungsbedingungen der Polymerisate, in Tabelle 2 die ermittelten osmotischen und Viskositätswerte zusammengestellt.

---

[2] Ganz analoge Ergebnisse wurden schon von *R. Pummerer, A. Andriessen* und *W. Gündel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2628 (1929) bei der Kryoskopie von Kautschuk-Benzol-Lösungen erhalten.

[3] *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1088 (1943).

Tabelle 1. Polymerisationsbedingungen.

Nr.	Anregung	Mole Peroxyd pro Mol Styrol	Polymerisationstemperatur (° C)	Polymerisationsdauer (Stunden)	Polymerisationsumsatz (%)
1	o-Chlorbenzoylperoxyd .	0,01	70	4,25	36
2	o-Brombenzoylperoxyd .	0,004	50	1,5	6,9
3	„ .	0,002	50	2	7,11
4	„ .	0,002	40	6	7,05
5	o-Toluylperoxyd.....	0,002	80	0,25	7,53
6	Cinnamoylperoxyd.....	0,002	40	16	6,74
7	o-Toluylperoxyd.....	0,002	60	2	10,0
8	„	0,002	40	9	6,26
9	thermisch.....		140	0,5	19,0
10	„		100	7	17,5
11	„		60	158	14,6
12	„		20	1460	3,25

Tabelle 2. Osmotische und Viskositätsmessungen.

Nr.	Konzentration des Polymeren (g/l)	Reduzierter osmotischer Druck $(\pi/c) \cdot 10^3 l \cdot$ Atm./g	$\lim_{c \to 0} \pi/c$	$\bar{M}$	Grundviskosität (in Toluol) (l/g)
1	2,70	1,97			
	5,04	1,97			
	11,04	2,05	1,95	12300	0,0121
2	0,977	1,575			
	4,29	1,63	1,57	15300	0,0145
3	1,94	1,12			
	4,04	1,14	1,11	21700	0,0202
4	2,06	1,03			
	3,31	1,03			
	6,56	1,06	1,02	23500	0,0222
5	1,53	0,794			
	2,26	0,81			
	6,15	0,88	0,79	30400	0,025
6	1,48	0,66			
	5,41	0,73	0,66	36400	0,0315
7	2,41	0,494			
	4,39	0,512			
	9,35	0,587	0,475	50600	0,0443
8	3,06	0,254			
	4,79	0,268			
	8,68	0,332	0,240	100000	0,0616
9	7,80	0,189			
	10,94	0,200			
	14,70	0,212	0,1605	146000	0,091
10	8,80	0,128			
	12,19	0,143			
	18,28	0,162	0,099	240000	0,147

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Konzentration des Polymeren (g/l)	Reduzierter osmotischer Druck $(\pi/c).10^3$1.Atm../g	$\lim_{c \to 0} \pi/c$	$\overline{M}$	Grundviskosität (in Toluol) (l/g)
11	12,20	0,0711			
	15,62	0,0856			
	19,40	0,0950	0,029	649000	0,319
12	11,90	0,0478			
	14,48	0,0590			
	18,88	0,0722	0,0215	1120000	0,651

Die osmotischen Messungen an den Polystyrolen 1 bis 8 wurden in Benzollösung ausgeführt, die Extrapolation der π/c-Werte erfolgte graphisch[1]. Die Polystyrole 9 bis 12 wurden in Methyläthylketon gemessen, die Extrapolation erfolgte in der von *Frank* und *Breitenbach* angegebenen Weise[2].

Die Abhängigkeit des $\overline{M}$ von $[\eta]$ läßt sich im doppelt logarithmischen Netz befriedigend (mit Ausnahme des Polystyrols 12, dessen osmotischer Druck allerdings *sehr* klein ist) durch eine Gerade darstellen. Man erhält

$$\log \overline{M} = 6{,}46 + 1{,}247 \log [\eta], \text{ oder:}$$

$$\overline{M} = 2{,}88 \cdot 10^6 \cdot [\eta]^{1{,}247}$$

(Grundviskosität $[\eta]$ in Toluollösung gemessen).

Diese Beziehung ist für isotherm, bei nicht zu großen Polymerisationsumsätzen gebildete Polystyrole mit $[\eta]$-Werten zwischen 0,012 und 0,32 (Molgewichte zwischen 12000 und 650000) anwendbar. Ihre Gültigkeit erstreckt sich aber wahrscheinlich über einen größeren Bereich. Versuche darüber sind im Gange.

Oxydation von dreiwertigem Arsen durch „aktiviertes Wasser".

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Broda und H. Müller.

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Durch *Szilard-Chalmers*-Effekt[1] an As^V entsteht As^{III} in unwägbarer Menge[2]. Das heißt bei Bestrahlung einer (neutralen, 0,15 molaren)

[1] *A. J. Renner*, Dissertation, Wien 1950.
[2] *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*, Mh. Chem., im Druck.

[1] Siehe *E. Broda*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 32 (1950).
[2] *W. F. Libby*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).

Lösung von Natriumarsenat (200 ccm) mit Neutronen wird der Hauptteil der ^{75}As-Atome, die durch Einfang eines Neutrons in das β-aktive Isotop ^{76}As übergehen, im Zusammenhang mit der Energieentbindung bei der Kernreaktion reduziert. Die Reduktion ist leicht nachzuweisen: Man setzt der einen Hälfte der Lösung nach der Bestrahlung inaktives As^{III} als Träger zu und fällt das As^{V} mit Magnesiamixtur. In der anderen Hälfte wird das As^{III} mit H_2O_2 oxydiert und dann das Gesamtarsen mit Magnesia gefällt. Der Vergleich der β-Aktivitäten (Halbwertszeit 26,8 Stdn.) der beiden so erhaltenen As-Präparate nach Glühen zu Pyrophosphat mit dem *Geiger*-Zählrohr liefert den Bruchteil, zu dem beim Neutroneneinfang Reduktion erfolgt.

Es zeigte sich nun, daß dieser Bruchteil scheinbar stark vermindert wird, wenn γ-Strahlung auf die Lösung einwirkt. Eine solche Einwirkung erfolgte während der Bestrahlung mit Neutronen, da die verwendete Neutronenquelle (300 mg Radium in Mischung mit Beryllium) gleichzeitig eine starke γ-Quelle war. Der höchste Reduktionsgrad (85 %) wurde beobachtet, wenn die Lösung sehr kurz ($^1/_2$ Std.) bestrahlt wurde. Bei 3stündiger Bestrahlung sank der scheinbare Reduktionsgrad auf 60, bei 15stündiger Bestrahlung auf 40% ab. Bei kurzer Bestrahlung ist natürlich auch die Zeit klein, während deren ein neugebildetes As-Atom im Durchschnitt den γ-Strahlen ausgesetzt ist. So erklärt sich offenbar die Abnahme des beobachteten Reduktionsgrades mit zunehmender Bestrahlungsdauer.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurde zwischen die Quelle und die Lösung 6 cm Blei geschaltet, wodurch der Großteil der wirksamen γ-Strahlung absorbiert wird und außerdem der Raumwinkel verkleinert wird, unter dem die γ-Strahlung einwirkt. Die Neutronenintensität vermindert sich dabei natürlich auch, doch sollte dies auf den *Reduktionsgrad* ohne Einfluß bleiben. Tatsächlich ergab der Versuch trotz langer (18stündiger) Bestrahlungszeit einen Reduktionsgrad von 83%. Umgekehrt fanden wir, daß der Reduktionsgrad auf Null absank, wenn eine 4 Stdn. mit Neutronen aktivierte Lösung nachträglich 14 Stdn. (reiner) γ-Strahlung ausgesetzt wurde.

Der höchste Reduktionsgrad wird gesichert, wenn der Lösung *vor der Bestrahlung* eine kleine Menge As^{III} zugesetzt wird (Tabelle 1). Dieses fängt dann während der Bestrahlung die oxydierend wirkenden Zersetzungsprodukte des Wassers ab. Bestrahlungszeit war durchwegs 3 Stdn. Auch bei Zusatz von Glycerin (0,11 g/200 ccm) vor der Bestrahlung konnte der Reduktionsgrad auf 81% gehoben werden.

Das wirksame Oxydationsmittel (als „aktiviertes Wasser" bekannt) wird zweifellos im wesentlichen durch die γ-Strahlen und nicht durch die Neutronen erzeugt, da die Quelle etwa 3 bis 4 Größenordnungen weniger Neutronen als γ-Strahlen emittiert; die Energie des einzelnen

Neutrons ist von der gleichen Größenordnung wie die des einzelnen γ-Strahles. Man nimmt auf Grund eines reichen experimentellen Materials an[3, 4], daß die Bildung von aktiviertem Wasser gemäß den Reaktionen

$$H_2O + h\nu = H_2O^+ + e^-$$
$$H_2O^+ = H^+ + OH$$
$$H_2O + e^- = H_2O^-$$
$$H_2O^- = H + OH^-$$

erfolgt. Die Hydroxylradikale sind ein heftiges Oxydationsmittel. Soweit sie nicht durch Oxydationen verbraucht werden, reagieren sie zu H_2O_2 oder O_2 ab. Daß aber im Falle des As^{III} das Radikal OH wirksamer als das H_2O_2 ist, erkennt man eindeutig aus unserem Befund, daß vielstündiges Stehenlassen der mit Neutronen aktivierten Lösung nach Ende der Bestrahlung vor der chemischen Verarbeitung den Reduktionsgrad nicht weiter vermindert: Eine unter bestimmten Bedingungen mit der Neutronenquelle bestrahlte Lösung wurde in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde sogleich, der andere erst nach 5 Stdn. chemisch aufgearbeitet. Die gefundenen Reduktionsgrade waren 41 bzw. 42%. Wäre H_2O_2 wirksam, so würde es *nach* Bestrahlungsende weiter wirken; tatsächlich erfolgt nennenswerte Oxydation aber nur *während* der Bestrahlung. —

Tabelle 1.

As^{III}-Konzentration	Reduktionsgrad %
0	60
10^{-7} molar	65
10^{-6} „	70
10^{-5} „	81
10^{-3} „	85
10^{-2} „	84

Wir danken Frau Prof. *Berta Karlik* herzlich für die bereitwillige Überlassung der Neutronenquelle des Radiuminstituts der Akademie der Wissenschaften und Herrn Prof. *Karl Przibram* für sein freundliches Interesse.

Austauschadsorption radioaktiver Ionen an Papier.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Broda und **T. Schönfeld.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die Adsorption der Zerfallsprodukte der Radiumemanation (RaA, RaB und RaC) an Papier wurde zuerst von *Godlewski*[1] untersucht und

[3] *J. Weiß*, Nature (London) **153**, 748 (1944).

[4] Siehe *F. S. Dainton*, Ann. Rep. chem. Soc. **45**, 1 (1948).

[1] *T. Godlewski*, Kolloid-Z. **14**, 229 (1914).

von ihm auf die Bildung von „Radiokolloiden“[2, 3] zurückgeführt. *Lachs* und *Herszfinkiel*[4] untersuchten den Einfluß von Salzen, einschließlich solcher des Bleis und Wismuts, auf die Adsorption von Radioblei und -wismut beim Filtrieren durch Papier. Sie kamen zum Ergebnis, daß die Radioelemente nicht in kolloidaler, sondern in ionogener Form adsorbiert werden. Da sich bei der Filtration, wie sie von den genannten Autoren durchgeführt wurde, kein Gleichgewicht einstellen konnte, haben ihre Beobachtungen aber nur qualitative Bedeutung.

Von uns angestellte Versuche zeigen nun eindeutig, daß die Adsorption an Papier auf *Ionenaustausch* zurückzuführen ist. Wir haben gewogene Mengen ligninfreier, ungeleimter Papierfaser bis zur Einstellung des Gleichgewichtes in den Lösungen unter Rühren suspendiert. An Stelle der kurzlebigen Stoffe RaB und RaC verwendeten wir in erster Linie das durch eine Emaniermethode hergestellte Thorium B, ein Bleiisotop mit der Halbwertszeit 10,6 Stdn. Aktivitätsmessungen wurden mit dem *Geiger-Müller*-Zählrohr durchgeführt und erfolgten frühestens 4 Stdn. nach der Abtrennung, um die Einstellung des ThB-ThC-Gleichgewichtes zu gewährleisten. Gemessen wurde sowohl die Aktivität der Papieradsorptionsmasse als auch des in Lösung verbleibenden ThB, das zum Zweck der Messung mit Bleiträger als Sulfid ausgefällt wurde.

Messungen der Adsorption von $Pb(NO_3)_2$-Lösungen der Konzentrationen 10^{-1} M bis 10^{-6} M (pH = 5), denen ThB als Indikator zugesetzt worden war, ergaben eine Absättigung des Adsorbens. Aus den erhaltenen Werten ließ sich die Kapazität des Papiers für Pb^{++} bestimmen. Die Annahme, daß die Austauschadsorption an den Carboxylgruppen der Zellulose stattfindet, wird durch die gefundene Kapazität erhärtet. Aus dieser errechnet sich ein Äquivalentgewicht des Papiers von $2{,}0 \cdot 10^4$ und daraus eine Glucosezahl (Anzahl der Glucoseeinheiten pro Carboxylgruppe) von 125. Dieses Ergebnis steht mit den von *Husemann* und *Weber*[5] gefundenen Glucosezahlen für Holzzellulosen (90 bis 130) in guter Übereinstimmung.

Die Abhängigkeit der ThB-Adsorption an Papier vom pH (Tabelle 1) zeigt, daß es sich nicht um die Adsorption von Kolloidteilchen handelt. Bleihydroxyd fällt erst bei pH = 6 aus[6], während die Adsorption kontinuierlich zunimmt, aber bereits bei niedrigen pH-Werten beträchtlich wird. Offenbar liegt ein Verdrängungsgleichgewicht $Pb^{++} \leftrightarrow H^+$ am Papier vor. Die Messungen mußten in Abwesenheit von Fremdkationen, d. h. mit ungepufferten Lösungen durchgeführt werden.

[2] *F. Paneth*, S.-B. Akad. Wiss. Wien **122**, 1079, 1637 (1913).
[3] *M. Haissinsky*, Les Radiocolloides. Paris. 1934.
[4] *H. Lachs* und *H. Herszfinkiel*, J. Physique Radium **2**, 319 (1921).
[5] *E. Husemann* und *O. H. Weber*, J. prakt. Chem. **159**, 335 (1941).
[6] Siehe *H. T. S. Britton*, Endeavour **2**, 148 (1943).

Tabelle 1. Abhängigkeit der Adsorption von ThB vom pH.

pH	2,2	2,9	3,4	3,7	4,2	4,8	5,3	6,1
% Adsorption	2	4	17	29	58	78	87	89

Adsorbens: 0,06 gm Papier, Flüssigkeitsvolumen: 30 ccm, ThB-Konzentration: 10^{-15} M.

Untersuchungen über die verdrängende Wirkung verschiedener Ionen ergaben große Unterschiede in der Wirksamkeit ($Pb^{++} > Cu^{++} > > H^{+} \rangle\rangle Ba^{++} \rangle\rangle K^{+}$). Z. B. verdrängt H^{+}-Ion das ThB etwa 10^{3}mal stärker als K^{+}-Ion.

Besonders anschaulich wird die Austauschadsorption am Papier durch Versuche mit radioaktivem Rubidium (^{86}Rb-Halbwertszeit 19,5 Tage) aufgezeigt. Unbehandeltes Papier kann als Ca-Papier aufgefaßt werden — ähnlich wie man von der H-Form, Na-Form usw. der Ionenaustauscher spricht. Wir haben nun durch Behandlung mit Säure und Salzlösungen das Ca^{++} vom Papier verdrängt und durch H^{+}, K^{+}, Li^{+} ersetzt. Mit gravimetrischen Methoden ist ein solcher Austausch nur schwer nachweisbar; es handelt sich um etwa 10^{-5} Mol/gm Papier. Die Adsorption des Rb^{+} aus einer 10^{-7} RbCl-Lösung wurde durch den vorangegangenen Ionenaustausch aber erheblich beeinflußt. Unter gleichen Bedingungen adsorbierte H-Papier 3,1% des Rb, Ca-Papier 7,7%, K-Papier 16,1% und Li-Papier 38%. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit der von *Kunin* und *Barry*[7] am Kunstharz-Ionenaustauscher Amberlite IRC 50, der als aktive Gruppen nur Carboxylgruppen enthält, gefundenen Verdrängungsreihe.

Die Rb-Adsorption ist ähnlich der ThB-Adsorption stark vom pH abhängig (Tabelle 2). Eine Bildung unlöslicher Körper (Kolloidteilchen) beim Rb ist aber unmöglich, es kann sich daher schon aus diesem Grunde nur um die verdrängende Wirkung der H^{+}-Ionen handeln.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Adsorption von Rb vom pH.

pH	1,8	2,5	3,1	3,7	4,4	5,4	5,8
% Adsorption	1	2	4	5	16	43	57

Adsorbens: 0,20 gm Li-Papier, Flüssigkeitsvolumen: 30 ccm, Rb-Konzentration: 10^{-8} M.

Ähnliche Versuche wie mit Papier wurden auch mit Glas als Adsorbens angestellt. Dabei wurde ebenfalls Austauschadsorption, allerdings nicht als alleiniger Adsorptionsmechanismus beobachtet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* herzlich für sein lebhaftes förderndes Interesse.

[7] *R. Kunin* und *R. E. Barry*, Ind. Engng. Chem. 41, 1269 (1949).

Errata.

Berichtigung zur „Kurzen Mitteilung“: „*Über die Margulessche Lösung der Gleichung von Duhem*“ von *L. Ebert, H. Tschamler* und *H. Wächter* [Mh. Chem. **80**, 731 f. (1949)].

Auf S. 732 muß in Zeile 4 von unten das 1. Symbol: $_{II}x_1$, in Zeile 3 von unten das 1. Symbol: $_{I}x_1$ lauten; die beiden Symbole sind also zu *vertauschen*.

In der Arbeit „*Über die Mischbarkeit von Chlorex (β, β'-Dichlordiäthyläther) mit Halogenkohlenwasserstoffen*“ von *H. Tschamler, E. Richter* und *F. Wettig* [Mh. Chem. **80**, 856 (1949)] soll auf S. 858 in der 2. Zeile der Überschrift der Tabelle 2 statt S_F/x richtig S_F/n stehen.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Broda, E. und **F. Epstein.** Der Nachweis von Radiokolloiden mit konzentrierten photographischen Emulsionen 355

Klemenc, A. und **V. Gutmann.** Zur Kenntnis der Salpetersäure IX. Über Orthonitrit und Orthonitrat 361

Bretschneider, H. Über Alkylamino- und Aralkylaminothioschwefelsäuren 372

Bretschneider, H. Über Aminoalkyl- und Aminoaralkyldisulfide..... 385

Eiter, K. und **Angela Nezval.** Über das 9-Methyl-3-carbolin und das 6-Methyl-3-carbolin 404

Ebert, L. und **R. Fiala.** Ein neuer anorganischer Faserkristall..... 414

Benedikt, K. und **H. Eibl.** Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure und ihre tuberkulostatische Wirksamkeit 419

Theimer, O. Der Kationeneinfluß auf das Schwingungsspektrum komplexer Anionen in wasserfreien kristallisierten Salzen 424

Theimer, O. Der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum komplexer Anionen in gelösten und kristallisierten Salzen und Salzhydraten 443

Tschamler, H. Die Mischungsenthalpien von Chlorex mit einfach substituierten Phenylderivaten (Kurze Mitt.) 452

Breitenbach, J. W. und **A. J. Renner.** Gefrierpunkte von Polystyrollösungen. (Kurze Mitt.)..... 454

Breitenbach, J. W., A. J. Renner, H. P. Frank und **E. Kindl.** Die Beziehung zwischen Grundviskosität und Molekulargewicht für unfraktionierte Polystyrole. (Kurze Mitt.) 455

Broda, E. und **H. Müller.** Oxydation von dreiwertigem Arsen durch „aktiviertes Wasser". (Kurze Mitt.) 457

Broda, E. und **T. Schönfeld.** Austauschadsorption radioaktiver Ionen an Papier. (Kurze Mitt.) 459

Acta Physica Austriaca

Unter Mitwirkung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften

Herausgegeben von

K. W. Fritz Kohlrausch, Graz, und **Hans Thirring**, Wien

Schriftleitung: **Paul Urban**, Graz

Soeben erschien:

3. Band, 4. (Schluß-)Heft

(Ausgegeben im März 1950)

Mit 41 Abbildungen. 180 Seiten. S 66.—, sfr. 22.80, $ 5.40, DM 22.60

Inhalt: **Musil, A.** und **Eva Schramke.** Rechnerische Zerlegung der Total-Dampfdruckkurven in die Partial-Druckkurven. Teil II: Neue Methoden und deren praktische Durchführung. — **Ledinegg, E.** und **P. Urban.** Über die Darstellung des vollständigen Systems der Eigenschwingungen beliebiger zylindrischer Hohlraumresonatoren mit horizontaler Schichtung des dielektrischen Mediums. — **Havas, P.** Bemerkungen zum Zweikörperproblem der Elektrodynamik. — **Lintner, K.** Wechselwirkung schneller Neutronen mit den schwersten stabilen Kernen (Bi, Pb, Tl und Hg). — **Blau, Marietta.** Möglichkeiten und Grenzen der photopraphischen Methode in Kernphysik und kosmischer Strahlung. — **Pringsheim, P.** Über einen auffallenden Unterschied in der Aktivierbarkeit von Kalium- und Natrium-Halogenidphosphoren. — **Kreidl, N. J.** Die Veränderlichkeit der optischen Eigenschaften und die Glasstruktur. — **Rona, Elizabeth.** Some Aspects of Isotopic Exchange Reactions. — **Urbach, F.** und **Annie Urbach.** Über die spontane Regression der Bromsilber-Photolyse. — **Karlik, Berta** und **F. Kropf-Duschek.** Bestimmungen des Heliumgehaltes von Steinsalzproben. — **Kohlrausch, K. W. F.** Über ein natürliches System von Abschirmungskonstanten und effektiven Quantenzahlen.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Herausgegeben von

L. Zechmeister

California Institute of Technology, Pasadena

Vierter Band

Mit 47 Abbildungen im Text. VIII, 499 Seiten. 1945

S 96.—, sfr. 64.—, $ 14.90, DM 49.50

Inhalt: **Tschesche, R.** Die Chemie der pflanzlichen Herzgifte, Krötengifte, Saponine und Alkaloide der Steroidgruppe. — **Wieland, Th.** und **Irmentraut Löw.** Zur Biochemie der Vitamin B-Gruppe (Pantothensäure und Vitamin B_6). — **Purrmann, R.** Pterine. — **Schramm, G.** Die Biochemie der Virusarten. — **Bernhard, K.** und **H. Lincke.** Biologische Oxydationen. — **Trurnit, H. J.** Über monomolekulare Filme an Wassergrenzflächen und über Schichtfilme.

Fünfter Band

Mit 34 Abbildungen im Text. VIII, 417 Seiten. 1948

S 112.—, sfr. 48.80, $ 11.20, DM 37.—

Geb. S 120.—, sfr. 52.20, $ 12.—, DM 40.—

Inhalt: **Karrer, P.** Carotinoid-epoxyde und furanoide Oxyde von Carotinoidfarbstoffen. — **Fox, D. L.** Some Biochemical Aspects of Marine Carotenoids. — **Haagen-Smit, A. J.** Azulenes. — **Hilditch, T. P.** Recent Advances in the Study of Component Acids and Component Glycerides of Natural Fats. — **Hassid, W. Z.** and **M. Doudoroff.** Enzimatically Synthesized Polysaccharides and Disaccharides. — **Pacsu, E.** Recent Developments in the Structural Problem of Cellulose. — **Brauns, F. E.** Lignin. — **Deulofeu, V.** The Chemistry of the Constituents of Toad Venoms. — **Geiger, E.** Biochemistry of Fish Proteins. — **Beadle, G. W.** Some Recent Developments in Chemical Genetics. — **Rasmussen, R. S.** Infrared Spectroscopy in Structure Determination and its Application to Penicillin.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria